КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО ХИМИИ

1

В. А. КРИЦМАН

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ


SCHEMA MATERIALIUM
I MINERA
II METALLA
III MINERALIA
Zinck
IV SALIA
V DECOMPOSITA
LABORATORIO PORTATILIEX
VI TERRA
VII DESTILATA
VIII OLEA
IX LIMI

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЧАСТЬ

I

Пособие для учащихся

Москва «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1974

540
К53

Составитель кандидат химических наук
В. А. Крицман

Книга для чтения по неорганической химии. Ч. I.
К53 Пособие для учащихся. М., «Просвещение», 1974.
367 с. с ил.

На обороте тит. л. сост: В. А. Крицман.

Книга содержит статьи, дополняющие и расширяющие материал по химии, данный в школьном учебнике. Пособие начинается с раздела из истории химии, показана роль М. В. Ломоносова в развитии химии. В следующих главах описаны опыты, связанные с открытием кислорода и водорода, даны представления о химизме горения веществ от древности до наших дней. Много новых сведений получат учащиеся о галогенах, сере и важнейших классах неорганических соединений, а также о строении вещества с учетом современного состояния науки.

К $\frac{60601\text{-}294}{103(03)\text{-}74}$ 205-73 540

К ЧИТАТЕЛЯМ

«Химия, как и всякая наука, есть в одно время и средство, и цель»[1], — писал Д. И. Менделеев в предисловиях к многочисленным изданиям своих бессмертных «Основ химии». Химия — средство, благодаря которому человек получил возможность не только извлекать из природного сырья металлы, соли, топливо и множество других необходимых материалов, но и создавать новые вещества, которых нет в природе. Назовем только синтетические красители, лекарственные препараты, пластические массы... В наши дни изделия из материалов, созданных химией, окружают нас везде.

Химические знания возникли из запросов практики. Но от умения использовать некоторые природные материалы для жизненных потребностей до создания химии как науки прошло много столетий. За это время было накоплено множество фактов. Но, писал Д. И. Менделеев, «мощь и сила науки — во множестве фактов, цель — в обобщении этого множества... Собрание фактов и гипотез — еще не наука, оно только преддверие ее...»[2].

До середины XVIII в. химия была всего лишь собранием фактов и гипотез. В замечательном «Слове о пользе химии» М. В. Ломоносова (см. стр. 77) вы прочтете, какие пути намечал наш великий ученый, чтобы сделать химию точной наукой, и какие требования он предъявлял к химику. Одно из них, состоящее в том, чтобы «совершенное учение химии» было соединено «с глубоким знанием математики», осуществилось лишь совсем недавно.

[1] Д. И. Менделеев. Соч., т. 24. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 5.

[2] Д. И. Менделеев. Соч., т. 15. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 138.

Из последующих статей книги вы узнаете, как в конце XVIII — начале XIX в. совершилось преобразование химии в точную науку, основанную на числе, мере и весе, как ее теоретической основой стало атомно-молекулярное учение, как были открыты периодический закон Д. И. Менделеева и строение атома.

Вы узнаете многое о том, что очень бегло освещено в школьном учебнике.

Читать эту книгу лучше всего по отдельным главам, после того как уже усвоены соответствующие разделы учебника. Очень полезно, «окончив чтение, приняться за него еще раз сначала»[1], как советовал А. М. Бутлеров. При повторном чтении многое представится вам более отчетливо и ясно.

Те из вас, кто собирается стать химиком, должны твердо помнить, что химия — наука экспериментальная и изучить ее только по книгам нельзя. Чтение химической литературы необходимо сочетать с работой в химической лаборатории и, конечно, в школьных химических кружках и других организациях юных химиков. Времена ученых-одиночек миновали. Современные химики работают коллективно. Участие в научных кружках — наилучший путь для подготовки к будущей работе в научных коллективах.

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор химических наук, профессор *С. А. Погодин*

---

[1] А. М. Бутлеров. Соч., т. 2. М., Изд-во АН СССР 1953, стр. 443.

Н. Н. Семенов

ОБЪЕКТИВНОСТЬ УЧЕНОГО И ОЦЕНКА ОТКРЫТИЙ

Наука — дело абсолютно объективное, и сама по себе она бесстрастна. Но творят науку люди, и в ходе научного творчества постоянно возникают противоречия между строгой объективностью науки и субъективными особенностями творящих ее людей.

Действительно, страсть к науке, интуиция и воображение необходимы подлинному ученому. Но страсть бывает слепой, а чувства нередко обманывают человека. Иногда это может начинающего исследователя, первоначально натолкнувшегося на новые интересные факты, направить на ложный путь Для ученого нет ничего опаснее, чем слепая страсть к науке. Это прямой путь к неоправданной самоуверенности, к потере самокритичности, к научному фанатизму, к лженауке. Нередко такого рода фанатичные люди обладают способностью влиять на окружающих и незаслуженно завоевывают монопольное положение, которое может привести к подавлению истинной науки в той или иной области и, следовательно, к нанесению ущерба стране. Искусственно созданное положение непререкаемого авторитета, подавление административным путем всякой критики со стороны инакомыслящих неизбежно приводят подобного ученого к эволюции его психологии. Как все пророки, он излагает всевозможные догмы в мистических неясных выражениях. Вера в себя как в пророка науки делает для него ненужным изучение мировой науки прошлого и настоящего. Это, в свою очередь, приводит к тому, что последователи такого ученого знают только его личные взгляды и теории и оказываются совершенно необразованными в целых областях науки. Особенно опасно, если все это начинает сказываться на обучении молодого поколения.

Даже собственные опыты такого ученого и опыты его последователей, в сущности, перестают его интересовать с точки зрения проверки выдвинутых им догм. Они нужны ему главным образом для пропаганды своих идей, для превращения «неверующих» в «ве-

рующих». Он-то сам уже давно знает, что его догмы непогрешимо верны, и если опыт противоречит этим догмам, значит, опыт неверен и тем хуже для опыта. Учение начинает приобретать черты средневековой схоластики. Это, конечно, очень редкий случай, но, как известно, все же бывает.

Одним из признаков лженаучных обобщений является отрицание опытов и теорий всей предыдущей науки или какой-либо ее части. На самом деле новое в науке никогда не бывает простым отрицанием старого, но лишь его существенным изменением, углублением и обобщением в связи с новыми сферами исследования. Если бы новая теория начисто ликвидировала старые закономерности и теории, то наука вообще не смогла бы развиваться. Любая фантастическая теория была бы в принципе возможной, и полный разгул воображения и чувств ученого стал бы оправдан. К счастью, это не так. Например, открытие теории относительности, открытие электрона, кванта света, внутреннего строения атома и его ядра отнюдь не отменили механики Ньютона, законов оптики и электродинамики, законов химической валентности, периодического закона Менделеева, но, наоборот, по-настоящему вскрыли их внутреннюю сущность, что послужило мощным толчком для дальнейшего развития физики и химии XX в., их грандиозных практических приложений (например, открытия и использования атомной энергии).

Самым трудным, но и самым главным для ученого является необходимость быть предельно строгим и беспристрастным критиком и судьей своих гипотез, своих опытов, своих обобщений. Интуиция и воображение должны находиться под непрерывным контролем холодного рассудка. Мало того, истинный ученый должен быть не просто беспристрастным, но самым пристрастным критиком того, что ему дороже всего, — своей творческой работы, которой он посвятил много дней и ночей труда, радости, вдохновения. Он должен быть как бы врагом самому себе — в этом и трагедия, и величие ученого.

Особенно придирчиво ученый должен относиться к опыту — верховному судье всех научных гипотез и теорий. Он должен всесторонне проверять теорию опытами и тщательно исключать при постановке эксперимента всевозможные источники ошибок, не отбрасывать и не скрывать хотя бы отдельные результаты, не укладывающиеся в его гипотезу.

Более того, если ваши результаты начинают проверять другие ученые в различных странах и среди подтверждающих опытов вдруг появляются противоречащие вашей теории, обязательно надо со всей возможной тщательностью проверить их опыт и либо показать, что ваш оппонент допустил в эксперименте ошибку, либо удостовериться, что он прав, и честно признать, что ваша теория неправильна или частично неправильна. Необходимо без всяких уловок признать это прямо и смело, как бы ни было это нестерпимо тяжело.

Приведу особенно памятный пример, касающийся меня лично. В моей лаборатории в ходе одного исследования, проводившегося в середине 20-х годов, был обнаружен совершенно неожиданный факт полного прекращения быстрой реакции при понижении давления до определенной величины. Мои сотрудники опубликовали полученные результаты.

В то время наиболее крупным ученым с мировым именем в области химической кинетики считался профессор М. Боденштейн. Прочитав нашу статью, он напечатал критические замечания к ней и привел два, казалось бы, «уничтожающих» возражения. Первое из них носило общий характер и заключалось в том, что в исследованиях конца XIX в. целым рядом ученых отмечалось существование так называемых «ложных равновесий». Однако впоследствии многими учеными и лично М. Боденштейном было показано, что такого рода явлений не существует и они связаны с ошибками опыта. М. Боденштейн считал, что и наш случай является типичным примером «ложного равновесия». Детально разбирая методику нашего эксперимента, он утверждал, что в опытах имеется методическая ошибка, которая, по его мнению, привела к неверному результату.

После появления статьи М. Боденштейна в нашем институте, и даже в моей лаборатории, поверили в справедливость его критики, и мне пришлось пережить немало неприятных часов. Тщательно устранив указанные М. Боденштейном возможные причины ошибки, я занялся экспериментальной проверкой. Оказалось, что ранее замеченное нами явление существует реально и еще более ярко выражено. Расширение опытов в разных условиях показало, что отмеченные критические явления имеют место в отношении не только давления, но и размера сосуда, концентрации реагирующих газов, наличия примесей и др.

Мы получили экспериментальные закономерности, связывающие все перечисленные параметры в единую формулу. И тут стала ясной сама причина явлений, которая явилась основой для обнаружения большого нового класса так называемых «цепных разветвленных реакций»[1]. Именно для них, как оказалось, типично наличие тех «ложных равновесий», которые до этого случая считались несуществующими.

В 1927 г. были опубликованы результаты моей работы. Почти тотчас же я получил письмо от М. Боденштейна, где он снимал свои возражения и признавал наше открытие, а вскоре на съезде электрохимиков сделал это публично.

---

[1] Этот процесс имеет следующие особенности. При взаимодействии одного радикала с молекулами образуется несколько новых радикалов (чаще всего три), каждый из которых начинает свою цепь. Таким образом, процесс напоминает снежную лавину или обвал, при которых причиной является один небольшой комочек или камешек. Созданная Н. Н. Семеновым теория цепных разветвленных реакций позволила объяснить механизм атомного взрыва.

Надо ли говорить, как я благодарен М. Боденштейну за его критику, без которой мы вряд ли продолжили бы работу, определившую в значительной степени направление моей научной деятельности.

В приведенном мною примере видна принципиальность крупного ученого, признанного авторитета в данной области и имевшего определенные точки зрения, который, получив ясные доказательства, вопреки своему прежнему мнению, начал пропагандировать результаты молодых и совсем еще неизвестных ученых. Думаю, что и я правильно поступил, сосредоточив свои силы на решении, прежде всего для себя, вопроса: прав я или нет, и в зависимости от этого либо отказаться, либо убедить других в моей правоте.

В дальнейшем между мною и М. Боденштейном установились прочные научные контакты, и я всегда буду ему благодарен за полезные советы и постоянный интерес к моим работам.

Блюсти чистоту науки есть первая заповедь ученого. С полной убежденностью могу сказать, что советские ученые в подавляющем своем большинстве верны приведенным принципам развития подлинной науки. Лучшим доказательством того, что они идут верной дорогой, служат замечательные, признанные всем миром завоевания советской науки.

(«Научное открытие и его восприятие». М., 1971)

I. ХИМИЯ СТАНОВИТСЯ НАУКОЙ

В. П. Визгин

К ИСТОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРЕДМЕТА ХИМИИ

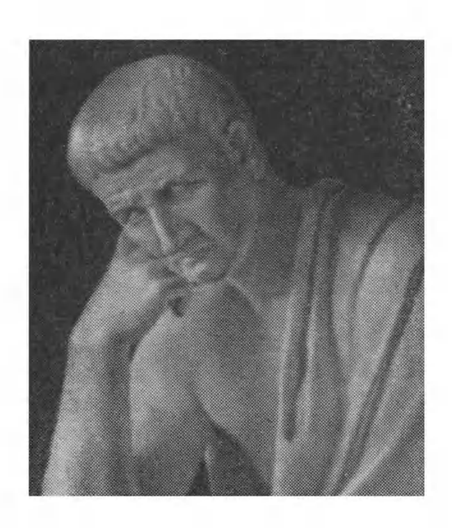
(ХИМИЯ И САМОПОЗНАНИЕ ЧЕЛОВЕКА)

Легенда приписывает изречение «познай самого себя» оракулу греческого храма в Дельфах[1]. Этот завет самопознания, ясно осознанный в древней Греции, колыбели современной науки и европейской культуры, отвечает, по-видимому, самому глубокому устремлению человека. Осваивая природу, овладевая ее стихиями, человек тем самым проникает и в свой собственный мир, раскрывая в качестве содержания своей творческой личности богатства познаваемого им внешнего мира. Этот процесс совершается и в химии, начиная с момента ее зарождения.

Человек древних цивилизаций постепенно учился ориентироваться в мире, преобразуя его в практической деятельности. Потребности существования и развития общественных систем, реализуемые в формах производственной деятельности, привели к тому, что человек выделил в нерасчлененном многообразии окружающей его природы различные типы предметов и процессов. Эта рациональная организация и преобразование мира в ремеслах и земледелии, в торговле и искусстве привели человека к формированию предпосылок для его химической деятельности. Предмет этой деятельности возникал, развивался и осознавался постепенно в ходе научного, технического и общественного развития. Исходный материал химических исследований, который сегодня нам дан непосредственно в виде различных реактивов, был подготовлен долгим и сложным путем исторического развития.

В те далекие годы, когда строился храм в Дельфах с его знаменитым пророческим девизом, человечество еще немного знало о веществах и их свойствах. Кажется, что греческому уму была ближе практика не химических ремесел, таких, как изготовление красок, масел, различных парфюмерных веществ и т. п., а практика строителя и скульптора, врача и морехода. Однако в состав этой прак-

[1] Город в Южной Греции к северо-западу от Афин.



Аристотель (384—322 гг. до н. э.).

тики обработки и преобразования тел и их свойств включалась и химическая сторона деятельности. Осознание ее и привело к возникновению первых представлений о химических процессах. Развитие основ химического знания осуществлялось в рамках философского учения о природе (натурфилософия).

Усилия греческих философов прежде всего были сосредоточены на проблеме движения. Формирование понятия о движении, раскрытие его противоречий, разработка классификации различных видов движения, попытка решения вопроса об источнике движения — вот те основные пути и научные достижения греческой мысли, имевшие огромное значение для всего последующего развития наук. Разработка проблемы движения привела к оформлению таких принципиальных идей, как идея элемента и идея атома, ставших фундаментом для развития на их основе научной химии. Заимствовав мифологическое представление о возникновении вещей у своих донаучных предшественников, греческие мыслители подвергли его коренному переосмыслению, основной идеей которого и явилась идея элемента. «Элемент» по-гречески στοιχεῖον («стохейон») означает «начало построения», «выстроенность в ряд». У Платона слово «стохейон» употребляется как синоним слова «грамма», т. е. «буква». Начиная с Аристотеля, ученика Платона, это слово обозначает материальные первоначала природы: воду, воздух, огонь и землю, лежащие в основе всего многообразия вещей. Однако у Аристотеля это слово продолжает сохранять более широкий смысл, благодаря чему проблемы античной химии настолько тесно переплетаются с проблемами физики и «метафизики», или «первой философии», что их просто невозможно рассматривать порознь.

Наука, или знание, согласно учения Аристотеля, начинается с определения и усвоения «начал, причины или элементов»[1]. Идея элемента у Аристотеля несет настолько существенную смысловую нагрузку, что без нее оказывается невозможным сформулировать само понятие научного знания. Научное знание, по Аристотелю, — это анализ элементов, образующих его предмет, т. е. элементарный

[1] Аристотель. Физика. М., Соцэкгиз, 1937, стр. 7.

анализ предмета по качеству (какие элементы в нем присутствуют) и по количеству (сколько присутствует каждого элемента)[1]. Интересно отметить, что идея структуры совершенно не входит в это понятие научного знания. Поэтому именно химия аналитического периода своего развития (XVIII — XIX вв.) является самым точным и самым ярким осуществлением аристотелевской идеи знания. Каждая полученная в результате анализа формула (H_2O, H_2SO_4 и т. д.) содержит в себе качественную и количественную характеристики химических элементов, образующих данное соединение.

Аристотель различает четыре основных рода движения: движение в отношении сущности, в отношении места (перемещение), количества (прибавление-убавление) и качества (качественное изменение). Эта классификация Аристотеля выделяет качественное изменение как тот род движения, к которому относятся химические процессы. Хотя Аристотель интересно рассуждает о веществах простых и сложных, чистых и смешанных, об их возникновении и превращениях, однако предмет химии как самостоятельной научной дисциплины у него не выделен из той обширной области знания о природе, которую он называет физикой. Тем не менее попытка объяснения этой области качественных изменений привела его к созданию по существу химической картины мира. Таким образом, в натурфилософии греков были сформированы теоретические представления о предмете химии и ее основной проблеме — происхождении свойств вещества. Сложный философско-научный аппарат Аристотеля должен был объяснить, почему одни превращения веществ возможны и происходят, а другие — нет. Если мифологическое сознание скорее придерживалось принципа всеобщей превращаемости вещей, исключающего четкие, опирающиеся на опыт правила превращений, то научная мысль всегда, от греков и до наших дней, ищет строгие законы, управляющие превращениями тел. Закономерное преобразование веществ, сопровождающееся возникновением новых свойств, доступное практическому осуществлению, — вот предмет, проблема химии, ее постоянное ядро, сформированное в главных чертах еще в античности.

Однако тогда не было ясного сознания практической сущности науки вообще и химии в частности. Но химик сегодня поистине создает свой предмет. Именно поэтому порой кажется, что он не столько открывает новое, находя его в природе, сколько впервые созидает его. Греки не знали такого творчества. Их мир был замкнутым, циклическим образованием, в котором для принципиально нового не оставалось места. В нем не было места для химика, активно преобразующего природу. Но творчество в химии всегда должно опираться на надежный фундамент. Эта мысль, впервые развитая греками, впоследствии была раскрыта в основных стехиометрических законах химии (закон постоянства состава, закон эквивалентов, закон простых кратных отношений). При этом произошел

---

[1] См.: Аристотель. Физика. М., Соцэкгиз, 1937, стр. 15.

синтез великих античных идей элемента и атома на основе количественного подхода к химическим явлениям. Стехиометрические законы являются канонами химического творчества, так как они дают твердые критерии, определяющие химическую индивидуальность вещества. В сложной изменчивой обстановке реальных условий и факторов взаимодействия веществ эти законы служат отправным пунктом для всех химических превращений.

Последующее развитие химии показало, однако, что «логика процесса» глубже и полнее соответствует действительности, чем «логика предмета», ярким выражением которой явились стехиометрические законы и связанный с ними подход к химическим явлениям исключительно с позиций целочисленных отношений частиц, образующих химические соединения. Гегель справедливо критиковал такую позицию химиков своего времени: «... для химиков важнее всего в их описаниях мертвый продукт, получающийся в результате того или иного процесса. В действительности же самое главное — это процесс и постепенная последовательность процессов»[1]. Однако только марксистская философия обосновала «логику процесса», связав ее с общественно-исторической преобразующей деятельностью людей. Законы химии являются одновременно, по выражению В. И. Ленина, «основами целесообразной деятельности человека»[2]. В химической технологии осуществляется глубокое динамическое единство человека и природы. Человек постигает свою химическую природу лишь постольку, поскольку он технологически воспроизводит и преобразует ее, опираясь на научное знание. В этом процессе перед человеком открываются невиданные горизонты. Так, например, раскрытие путей и механизмов синтеза основных пищевых веществ превращает человека, хотя пока еще только в возможности, из организма, зависящего от внешних органических веществ (гетеротрофный тип), в организм, принципиально не зависящий от них (автотрофный тип). Очевидно, что этот переход был бы значительным событием в химической эволюции природы. Химическая эволюция представляет собой развитие химической организации вещества, осуществляющееся самопроизвольно в природе и продолжающееся в технологическом преобразовании природы человеком.

Самопознание человека осуществляется не только в гуманитарном, но и в естественнонаучном знании, важное место в котором занимает химия. Мы это уже видели на примере античной химии, но такова же и химия сегодняшнего дня. Эту мысль прекрасно выразил известный американский биохимик и борец за мир профессор Дж. Уолд: «Воды первобытного океана задали ионный состав нашей крови. Первобытные атмосферы сформировали наш метаболизм. Мы не видим Вселенную извне, мы видим ее изнутри. Ее исто-

---

[1] Г. Гегель. Соч., т. 2. М.—Л., Соцэкгиз, 1934, стр. 306.
[2] В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 29, 1963, стр. 169.

рия — это наша история, ее вещество — это наше вещество»[1]. Исследование химической эволюции соответствует современному уровню самопознания человека в химии, в ходе которого он преобразует природу и себя самого. Самопознание человека смыкается в единое целое с познанием мира. Понимание этого позволяет осознать химию существенной составной частью человеческой культуры, осуществляющей единство гуманитарного и естественнонаучного знания, которое, по мысли Маркса, является идеалом научного развития человечества. Важный вклад в это развитие призвана внести история химии.

С. А. Погодин, В. Л. Рабинович

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЧЕРНОГО ДРАКОНА

(ВОЗНИКНОВЕНИЕ И СУЩНОСТЬ АЛХИМИИ)

> В этом небольшом труде я дам историю величайшего безумия и величайшей мудрости, на которые способны люди[2].
>
> *Н. Лангле-Дюфренуа*

> К счастью, с алхимией химия не имеет ничего общего, кроме имени, но это ей так же неприятно, как умной и рассудительной, но мало известной дочери носить имя матери, прославившейся своими причудами и нелепостями[3].
>
> *П. Ж. Макер*

Алхимия — ключ ко всем познаниям, венец средневековой учености, — исполненная желания получить философский камень, который сулил его обладателю несметное богатство и вечную жизнь.

Почти так сказал об алхимии Николай Васильевич Гоголь.

Здесь мы даем слово ему, как будто и в самом деле побывавшему в лаборатории средневекового алхимика: «Представьте себе какой-нибудь германский город в средние веки, эти узенькие, неправильные улицы, высокие, пестрые готические домики и среди их какой-нибудь ветхий, почти валящийся, считаемый необитаемым, по растреснувшимся стенам которого лепится мох и старость, окна глухо заколочены — это жилище алхимика. Ничто не говорит в нем о присутствии живущего, но в глухую ночь голубоватый дым, вылетая из трубы, докладывает о неусыпном бодрствовании старца, уже поседевшего в своих исканиях, но все еще неразлучного с

---

[1] Дж. Уолд. Природа жизни. «Химия и жизнь», 1966, № 8.

[2] Lenglet Dufresnoy N. Histoire de la philosophie hermétique, t. 1. Paris, 1744, p. 1.

[3] Macquer P.-J. Dictionnaire de chimie, t. 1, 2-e éd. Paris, 1778, p. 354.

надеждою, — и благочестивый ремесленник средних веков со страхом бежит от жилища, где, по его мнению, духи основали приют свой, и где вместо духов основало жилище неугасимое желание, непреоборимое любопытство, живущее только собою и разжигаемое собою же, возгорающееся даже от неудачи — первоначальная стихия всего европейского духа, — которое напрасно преследует инквизиция, проникая во все тайные мышления человека: оно вырывается мимо и, облеченное страхом, еще с большим наслаждением предается своим занятиям»[1].

Близко — не правда ли? — от столь впечатляющего описания средневекового алхимика до чертовщины и колдовства «Вия», фантастических новелл «Вечеров на хуторе близ Диканьки».

Но двинемся в совсем уже стародавние времена.

ИЗУМРУДНАЯ СКРИЖАЛЬ ГЕРМЕСА

Во время одного из своих походов в Нижний Египет Александр Македонский, — если верить легенде, — обнаружил на могиле Гермеса Трисмегиста[2] (трижды величайшего) плиту с письменами. Это была «Изумрудная скрижаль». Вот выдержки из нее:

«... Истинно, несомненно и верно, что все, что есть внизу, подобно тому, что есть вверху, и все, что есть вверху, подобно всему, что есть внизу, для совершения чуда превращения единого...

Солнце — его отец. Луна — его мать. Ветер носит его в своем чреве. Земля — его кормилица...

Ты отделишь землю от огня, воздушное от грузного, с величайшей тщательностью и осторожностью. Единое поднимется с земли к небу и снова спустится на землю, заимствуя таким образом силу верхних и нижних вещей. Так ты обретешь славу всего мира, и мрак удалится от тебя. Это начало совершенства, средоточие природы всех тел... Так был создан мир...»[3].

Каждое слово этого заклинания туманно, темно, двусмысленно. И все-таки...

Соединение Неба (духовного) и Земли (телесного) — таков путь к постижению, а значит, и к получению ощутимого реального совершенства. Если попробовать перевести эту формулу на язык алхимиков, то искомое совершенство и будет тем желанным золотом, путь к которому — в воздействии на земные вещи при непременном уповании на небо.

---

[1] Н. В. Гоголь. Полн. собр. соч., т. 8. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 23.

[2] *Гермес Трисмегист* — греческое наименование Тота — древнеегипетского бога Луны, времени, премудрости и культуры. В поздние эпохи египетской цивилизации его имени сопутствовали эпитеты «дважды великий», «трижды величайший». По своим «божественным» функциям Тот был близок к древнегреческому богу Гермесу, однако отождествлять их не следует.

[3] Н. А. Фигуровский. Очерк общей истории химии, ч. 1. М., «Наука», 1969, стр. 59.

«Великое делание» алхимиков восходит к ассиро-вавилонским, древнеегипетским, древнегреческим ремеслам, к деятельности древних металлургов, уже умевших получать ценные сплавы, например бронзу (сплав меди и олова). Алхимия — тайное «герметическое» искусство, названное так в честь его мифического основателя Гермеса Трисмегиста. Египетской царице Клеопатре, по преданию, принадлежит герметическое сочинение «Хризопея» («Златоделие»). Зосима из Панополиса и Синезий — знаменитые ученые Александрийской школы, прославленные ранее — христианские алхимики (II—IV вв. н. э.).



Рис. 1. Гебер, Арнольд из Виллановы, Ар-Рози и Гермес трижды величайший — первые учителя алхимиков.

В Лейденском музее древностей хранится «Фиванский папирус» — относящаяся к III в. н. э. рукопись, в которой очень подробно описано изготовление похожих на золото сплавов. Так считал исследователь этого манускрипта Марселен Бертло. Несомненно, автор этого древнего текста прекрасно понимал, что металл его рецептов — имитация золота. Но спустя несколько столетий в сознании новых поколений алхимиков осталось одно: несомненно можно превратить неблагородный металл в благородный — в совершенное золото или почти совершенное серебро.

Древняя химия — это магическая, но вместе с тем и ремесленная деятельность. Дохристианские химико-технические рецепты — надежное руководство для золотых дел мастеров, рудознатцев и металлургов, изготовлявших разные сплавы и амальгамы, металлические покрытия, металл для оружия и рабочих инструментов. Изготовление цветных стекол и эмалей, светопрочных красок для окрашивания тканей — все это несомненный успех древнего химико-технического мастерства. Даже в Ветхом завете мы находим свидетельства о металлургических знаниях древних. Описанный М. Бертло Лейденский папирус, относящийся предположительно к IV в. н. э., также говорит о знании металлических сплавов, о технике окрашиваний. Цель этого знания, как полагал М. Бертло,



Рис. 2. Перегонка серы,

состояла в фальсификации золота и серебра. Эта цель — одна из многих в ремесленно-практическом искусстве древних умельцев.

Получение металлов из россыпей и руд составляло едва ли не их главную задачу.

В самом названии химии отражено ее происхождение от практической деятельности. Согласно одному мнению Chymeia — наливание, настаивание. В этом — дальний отголосок древней практики восточных лекарей — фармацевтов, изучавших и извлекавших соки лекарственных растений[1].

Согласно другому мнению корень в слове «алхимия» — Khem или Khamé, chemi или chuma, что означает не только «чернозем», но и «черную страну». Так называли древний Египет, а с Египтом в свою очередь связывали искусство черных магов и магов-рудознатцев, металлургов и золотых дел мастеров. Заметим, что древние химики ориентировали свою деятельность и на изучение недр земли (лат. humus, т. е. земля). Приставка же «ал» — арабского происхождения, свидетельствующая о жизни «герметического» златосéребро-искательного искусства в составе средневековой арабской культуры. В XVI в. частицу «ал» начинают отбрасывать.

АЛХИМИЯ АРАБОВ

Джабир, или Джаффар, известный в латинской Европе как Гебер, — полулегендарный арабский алхимик. Он жил предположительно в VIII в. Гебер подытожил известные до него теоретические и практические химические знания, добытые в недрах ассиро-вавилонской, древнеегипетской, иудейской, древнегреческой и раннехристианской цивилизаций.

Арабским алхимикам принадлежат: получение растительных масел, разработка многих химических операций (перегонка, фильтрование, возгонка, кристаллизация), в результате которых были приготовлены новые вещества; изобретение лабораторной химической аппаратуры (перегонный куб, водяная баня, химические печи)— вот что вошло в современные наши химические лаборатории из таинственных лабораторий арабских алхимиков. Многие из этих достижений приписывают Геберу. Арабское прошлое химической науки запечатлено и в химических терминах. «Альнушадир», «алкали», «алкоголь» — арабские названия нашатыря, щелочи, спирта.

Багдад на Ближнем Востоке и Кордова в Испании — центры арабской учености, в том числе и алхимической. Здесь же, в рамках арабской мусульманской культуры, усваивается, комментируется и толкуется на алхимический лад учение великого философа греческой античности Аристотеля, вырабатывается теоретический

---

[1] *Хюмос* (χυμος) — сок, но *хюма* (χυμα) — литье, поток, река, а *химевсис* (χυμευσις) — смешивание. Отсюда вполне правомочная ассоциация с техникой литья металлов.

фундамент алхимии, пришедшей в Западную Европу в конце XII — начале XIII столетия. Именно на Западе алхимия становится вполне самостоятельной с собственными целями и теорией.

АЛХИМИЯ В ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЕ

Знаменитый маг и богослов, учитель прославленного философа католической церкви Фомы Аквинского, Альберт Больштедский (1193—1280), прозванный почтительными современниками Великим, обращаясь мысленно к многострадальному алхимику, скорбно писал: «Если ты имел несчастье войти в общество вельмож, они не перестанут терзать тебя вопросами: — Ну, мастер, как идет дело? Когда, наконец, мы получим порядочный результат? И, в нетерпении дождаться конца опытов, они будут ругать тебя мошенником, негодяем и постараются причинить тебе всевозможные неприятности, и, если опыт у тебя не выйдет, они обратят на тебя всю силу своего бешенства. Если же, наоборот, ты будешь иметь успех, они задержат тебя в вечном плену, чтобы ты вечно работал в их пользу»[1].

Эти горькие слова относятся к XIII столетию, когда неутомимым алхимическим исканиям было уже около тысячи лет. А до результата — до получения совершенного золота из несовершенного металла — было так же далеко, как и в начале пути.

Были среди алхимиков и шарлатаны, мошенники, такие, например, как подделыватели металлов Капоккьо и Гриффолино, которым Данте после смерти предназначил восьмой круг Ада во искупление земных обманов.

... И чтоб ты знал, кто я, с тобой трунящий
Над солнцами, всмотрись в мои черты
И убедись, что этот дух скорбящий —
Капоккьо, тот, что в мире суеты
Алхимией подделывал металлы;
Я, как ты помнишь, если это ты,
Искусник в обезьянстве был немалый[2].

Но были и великие мученики — искатели истинного знания. Таким был англичанин Роджер Бэкон (1214—1294). Четырнадцать лет провел он в застенках папской инквизиции, но не поступился ни одним из своих убеждений. И сейчас многие из них сделали бы честь человеку науки. Доверяй только личному непосредственному наблюдению, прямому чувственному опыту. Ложные авторитеты доверия не заслуживают — проповедовал за четыреста лет до действительного становления экспериментальной науки нового времени гениальный францисканский монах.

---

[1] Albertus Magnus Libellus de alchimia. London, 1958, p. 13, 14.
[2] Данте. Божественная комедия. Ад. XXIX, перевод М. Лозинского, стр. 133—139.



Рис. 3. Алхимик (с картины Я. Страдана, 1570 г.).



Рис. 4. Альберт Великий.

Итак, тысяча лет гонений и жесточайших преследований алхимиков, но вместе с тем тысяча лет жизни, — порой весьма плодотворной, — этого странного, магического, колдовского занятия.

В чем же здесь дело? В документах вселенских соборов нет и намека на запрет алхимических занятий. Придворный алхимик — такая же необходимая при дворе фигура, как и придворный астролог. Даже коронованные особы сами были не прочь заняться изготовлением алхимического золота. Среди них Генрих VIII английский, Карл VII французский. А Рудольф II немецкий чеканит монеты из фальшивого, «алхимического», золота.

Языческая по своему происхождению, алхимия вошла в лоно христианской средневековой Европы падчерицей, хотя и не такой уж нелюбимой. Алхимика терпели, даже с удовольствием. И дело здесь не только в алчности светских и духовных монархов, но, пожалуй, и в том, что само христианство с его иерархией демонов и ангелов, целой армией «узкоспециализированных» святых и бесов было в значительной степени «языческим» при «конституционном» соблюдении единобожия.

Но обратимся к теории, исповедуемой западными алхимиками. По Аристотелю (как его понимали средневековые христианские мыслители), все сущее составлено из следующих четырех первичных элементов (стихий), объединяемых попарно по принципу противоположности: огонь — вода, земля — воздух. Каждому же из этих элементов соответствует вполне определенное свойство. Свойства эти также представали симметрическими парами: тепло—холод, сухость — влажность. Следует, правда, иметь при этом в виду, что сами элементы понимались как универсальные принципы, материальная конкретность которых сомнительна, если не целиком исключена. В основании же всех единичных вещей (или частных субстанций) лежит однородная первичная материя (materia prima). В переводе на алхимический язык четыре аристотелевы начала предстают в виде трех алхимических начал, из которых состоят все вещества, в том числе и семь известных тогда металлов. Начала эти такие: сера (отец металлов), олицетворяющая горючесть и хрупкость, ртуть (мать металлов), олицетворяющая металличность и

влажность. Позднее, в конце XIV в., вводится третий элемент алхимиков — соль, олицетворяющая твердость. Таким образом, металл — тело сложное и составлено по меньшей мере из ртути и серы, связанных между собой в разных отношениях. А раз так, то изменение последних предполагает возможность превращения, или, как говорили алхимики, трансмутации одного металла в другой. Но для этого нужно усовершенствовать исходный принцип — материнское начало всех металлов — ртуть. Железо или свинец, например, не что иное, как больное золото или больное серебро. Его надо вылечить, но для этого нужно лекарство («медикамент»). Этот медикамент и есть философский камень, одна часть которого будто бы может превратить два биллиона частей неблагородного металла в совершенное — золото.

Говорит испанский алхимик XIV столетия Арнальдо из Вилляновы: «Всякое вещество состоит из элементов, на которые его можно разложить. Возьму неопровержимый и легко понимаемый пример. С помощью теплоты лед расплывается в воду, значит, он из воды. И вот все металлы, расплавляясь, превращаются в ртуть, значит, ртуть есть первичный материал всех металлов»[1].

Действительно, почти тысячелетний чувственный опыт алхимиков свидетельствовал: все металлы при нагревании плавятся и тогда становятся похожими на жидкую, подвижную и блестящую ртуть. Значит, все металлы состоят из ртути. Железный гвоздь краснеет, если опустить его в водный раствор медного купороса. Это явление объясняли исключительно в алхимическом духе: железо трансмутируется в медь, а не вытесненная железом из раствора медного купороса медь оседает на поверхности гвоздя. Изменяются отношения двух начал в металлах. Изменяется и их цвет.

Как же сами алхимики определяли свое занятие? Р. Бэкон, ссылаясь на Гермеса трижды величайшего, писал: «Алхимия есть непреложная наука, работающая над телами с помощью теории и опыта и стремящаяся путем естественного соединения превращать низшие из них в более высокие и более драгоценные видоизменения. Алхимия научает трансформировать всякий вид металлов в другой с помощью специального средства»[2].

Философ и алхимик Александрийской школы Стефан (VII в.) учил: «Необходимо освободить материю от ее качеств, извлечь из нее душу, отделить душу от тела, чтобы достичь совершенства... Душа — это часть наиболее тонкая. Тело — это вещь тяжелая, материальная, земная, имеющая тень. Необходимо изгнать тень из материи, чтобы получить чистую и непорочную природу. Необходимо освободить материю»[3].

---

[1] «Cinq traités d'alchimie». Traduits du latin en français par A. Poisson. Paris, 1890, p. 9, 10.

[2] Там же, стр. 56.

[3] M. Berthelot. Les origines de l'alchimie. Paris, 1885, p. 276.



Рис. 5. Вершина посвященных в таинства алхимии. Ступени обозначают основные технологические операции «великого деяния» алхимиков. Сферы, расположенные попарно, означают четыре аристотелевых начала: огонь — воздух (верх) и воду — землю (низ). В больших концентрических кругах — знаки Зодиака и знаковые символы алхимиков, что свидетельствует о влиянии светил на успех работы алхимика.

Но что значит «освободить»? — вопрошает далее Стефан, — «не значит ли это лишить, испортить, расторгнуть, убить и отнять у материи ее собственную природу...». Иначе говоря, разрушить тело, уничтожить форму, связанную лишь по видимости с сущностью. Разрушь тело — обретешь духовную силу, сущность. Удали наносное, второстепенное — получишь глубинное, главное, сокровенное. Назовем эту бесформенную искомую сущность, лишенную каких-либо свойств, кроме идеального совершенства, «эссенцией». Поиски этой «эссенции» — одна из характернейших черт мышления алхимика, внешне — а может быть, больше, чем только внешне, — совпадающая с мышлением европейского средневекового христианина (достижение морального абсолюта, душевного спасения по смерти, изнурение тела постом во имя здоровья духа, построение «града божьего» в душе верующего). Вместе с тем «эссенциальность» — условно назовем так эту особенность мышления алхимика — совпадает в какой-то мере с почти «научным» способом постижения природы вещей. В самом деле, разве современный химик, определяя, например, состав болотного газа, не вынужден его сжечь, полностью разрушить «тело» молекулы метана, чтобы по осколкам — углекислому газу и воде — судить о его составе, иначе говоря, о его «эссенциальной сущности», как сказали бы алхимики! На этом пути алхимия «трансмутируется» в химию нового времени, в химию научную. Однако, если бы в алхимии существовало лишь это направление, едва ли возникла бы химия как наука. На этом пути сущность предстала бы в конечном счете лишенной всякой материальности. Эмпирически — опытной реальностью, результатами прямых наблюдений в этом случае пренебрегали.

Но была в алхимии и противоположная традиция. Вот как описывает все шесть металлов (кроме седьмого — ртути) Роджер Бэкон: «Золото есть тело совершенное ... Серебро — почти совершенное, но ему недостает только немного больше веса, постоянства и цвета ... Олово немного недопечено и недоварено. Свинец еще более нечист, ему недостает прочности, цвета. Он недостаточно проварен ... В меди слишком много землистых негорючих частиц и нечистого цвета ... В железе много нечистой серы»[1].

Итак, каждый металл уже содержит золото в потенции. С помощью соответствующих манипуляций, но главным образом с помощью чуда, несовершенный тусклый металл может быть претворен в совершенное блестящее золото. Таким образом, тело — химическое «тело» — вещь, отвергаемая не до конца. «Целое переходит в целое» — принцип глубоко алхимический по своей природе. Конечно, если к этому прибавить чудо как причину этого преобразования, преображения. Например, олово — еще не «пресуществленное», не преображенное, золото. Химико-технологические же операции над ним—лишь условие чудодейственного преображения.

[1] «Cinq traités d'alchimie». Paris, 1890, p. 58—59.

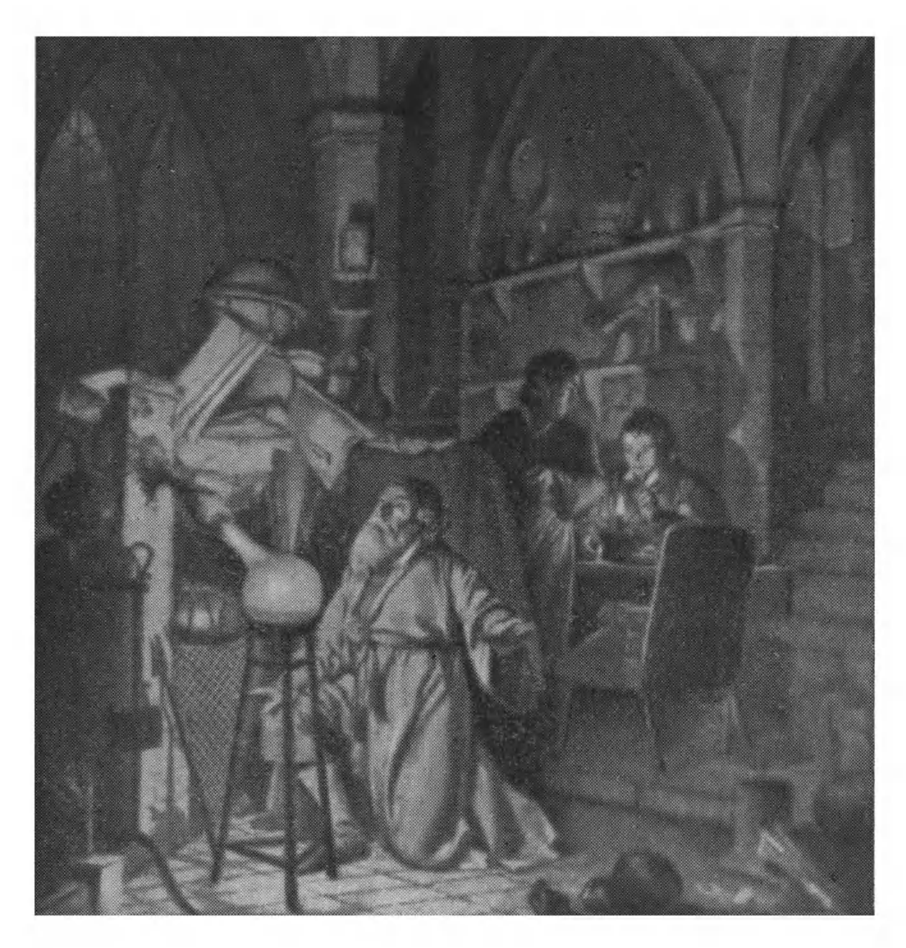


Рис. 6. Алхимик Бранд открывает фосфор.

Разумеется, чудо ничего общего с наукой не имеет. Зато именно на этом, втором, пути (тело и его свойства не отвергнуты) накапливается богатейший опытно-химический материал: описание новых соединений, подробности их превращений.

Западноевропейская алхимия дала миру несколько крупных открытий и изобретений. Именно в это время получены серная, азотная и соляная кислоты, царская водка, поташ, едкие щелочи, соединения ртути и серы, открыты сурьма, фосфор и их соединения, описано взаимодействие кислоты и щелочи (реакция нейтрализации). Алхимикам принадлежат и великие изобретения: порох, производство фарфора из каолина... Эти опытные данные и составили экспериментальную основу научной химии. Но лишь слияние — органичное, естественное — этих двух, казалось бы, про-

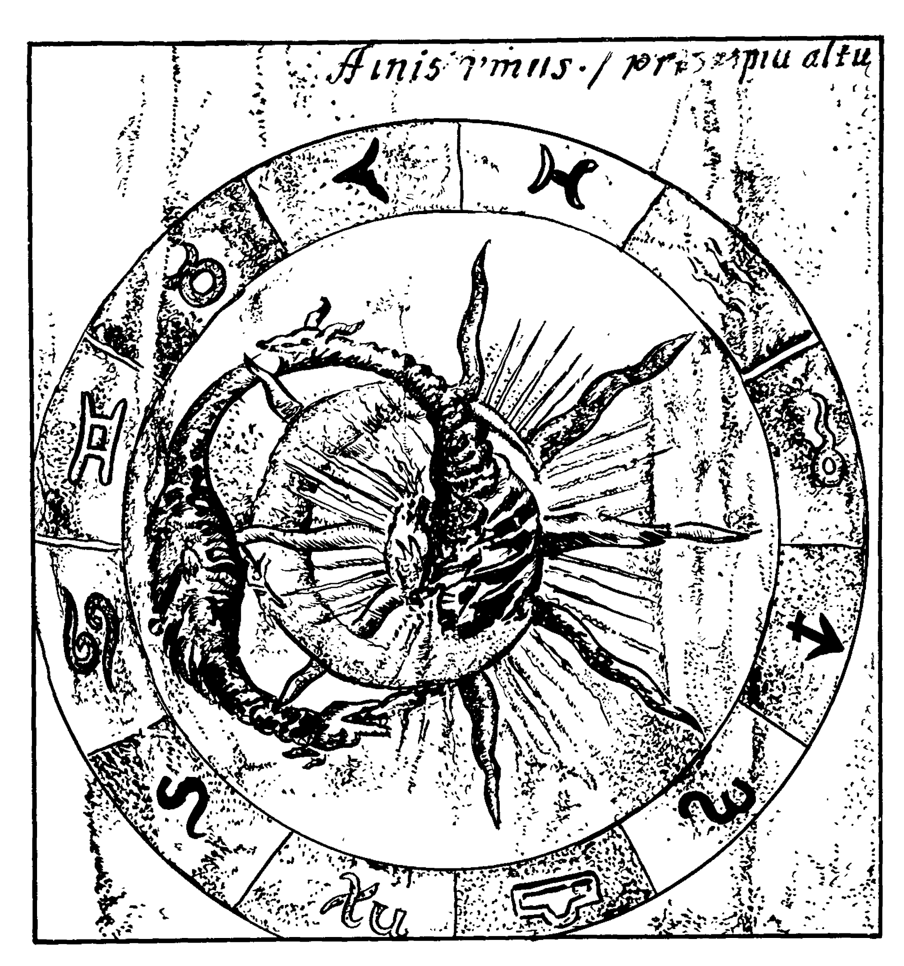


Рис. 7. Борющиеся драконы — символическое изображение алхимической реакции (из трактата английского алхимика Рипли).

тивоположных потоков алхимической мысли — телесно-эмпирической и эссенциально-умозрительной, — тесно связанных с движением мысли средневековохристианской, преобразовали алхимию в химию, «герметическое искусство» в точную науку[1].

Но алхимики описывали свои результаты на языке, доступном только посвященным. Особую тайну составляли рецепты получения философского камня. Один из них мы сейчас прочтем и попробуем понять.

[1] Выделение этих двух традиций в алхимическом мышлении условное. И все-таки в методических и познавательных целях эти линии наметить необходимо, чтобы лучше понять такое сложное явление, каким была алхимия.

РЕЦЕПТ АЛХИМИКА РИПЛИ

До нас дошли тысячи алхимических трактатов. Их авторы подробно описывают чудодейственные свойства философского камня и приводят точнейшие наставления, как осуществлять «проекцию», т. е. прибавление философского камня к несовершенному металлу, чтобы произвести его «трансмутацию». Но самое главное — как получить философский камень — алхимики окутывают непроницаемой тайной. Для обозначения веществ и производимых над ними операций постоянно применяются иносказания, заимствованные из языческой и христианской мифологии, из естественной истории, а также из «тайных наук» — астрологии и каббалы. Если к сказанному добавить, что чуть ли не каждый алхимик употреблял свои собственные термины, то становится очевидной крайняя трудность расшифровки алхимических рецептов. К тому же нам совершенно неизвестно, какие примеси содержались в веществах, которыми пользовались алхимики. Ведь их препараты не сохранились.

И все-таки приведем здесь рецепт получения философского камня, принадлежащий, по преданию, испанскому алхимику Раймунду Луллию (1236—1315). Этот рецепт повторяют многие авторы, в частности английский алхимик XV в. Джордж Рипли (1415—1490) в трактате «Книга двенадцати врат» (1471).

Французский химик Жан Батист Андре Дюма (1800—1884) в лекциях по химической философии, которые он читал в Коллеж де Франс весной 1836 г., дает следующий текст рецепта Рипли: «Чтобы приготовить эликсир мудрецов или философский камень, возьми, сын мой, *философской ртути* и накаливай, пока она не превратится в *зеленого льва*. После этого прокаливай сильнее, и она превратится в *красного льва*. Дигерируй[1] этого красного льва на песчаной бане с *кислым виноградным спиртом*, выпари жидкость, и ртуть превратится в камедеобразное вещество, которое можно резать ножом. Положи его в обмазанную глиной реторту и медленно дистиллируй.

Собери отдельно жидкости различной природы, которые появятся при этом. Ты получишь безвкусную флегму[2], спирт[3] и красные капли. Киммерийские тени[4] покроют реторту своим темным покрывалом, и ты найдешь внутри ее истинного *дракона*, потому что он

---

[1] *Дигерирование* — нагревание твердого тела с жидкостью без доведения ее до кипения.

[2] *Флегма* — бесцветная или слабоокрашенная водянистая негорючая жидкость.

[3] *Спирт* — легколетучая пахучая жидкость, обычно горючая, иногда нет (соляной спирт — соляная кислота).

[4] *Киммерийцы* — по верованиям древних греков, народ, обитавший в стране вечного мрака, находящейся на краю Океана, у входа в подземное царство (Гомер «Одиссея», песнь XI). Речь идет о черном налете на стенках реторты, появившемся вследствие разложения органических веществ при сильном нагревании (*С. П.* и *В. Р.*).

пожирает свой хвост. Возьми этого *черного дракона*, разотри на камне и прикоснись к нему раскаленным углем. Он загорится и, приняв вскоре великолепный лимонный цвет, вновь воспроизведет *зеленого льва*. Сделай так, чтобы он проглотил свой хвост и снова дистиллируй продукт. Наконец, мой сын, тщательно ректифицируй[1], и ты увидишь появление *горючей воды* и человеческой крови»[2].

Что это?! Бессмысленное бормотание мага и колдуна, шарлатана и мошенника, рассчитывающего на непосвященных, застывших в почтительном молчании перед таинственными заклинаниями и узорчатой речью чудодея; а может быть, «лженаучные» попытки отворить с помощью Слова герметический Сезам; или, наконец, просто ритуально-обрядовое стихотворение в прозе, написанное и произнесенное без практической цели, а потому так и остающееся для нас, людей XX в., неразгаданным?

И все-таки попробуем разгадать.

В тексте курсивом набраны алхимические термины, на первый взгляд совершенно непонятные. Ж. Дюма дает им такую расшифровку. По его словам, вся тайна раскрывается, если *философскую ртуть* назвать свинцом. Прокалив его, Рипли получает массикот (желтую окись свинца). Это *зеленый лев*, который при дальнейшем прокаливании превращается в *красного льва* (красный сурик). Затем алхимик нагревает сурик с *кислым виноградным спиртом* — винным уксусом, который растворяет окись свинца. После выпаривания остается свинцовый сахар (ацетат свинца), очевидно, нечистый, а чистый свинцовый сахар $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ — бесцветные прозрачные кристаллы. При постепенном нагревании свинцового сахара в реторте сперва перегоняется кристаллизационная вода (флегма), затем — «горючая вода» («пригорело-уксусный спирт») или ацетон (горючая пахучая жидкость) и наконец красно-бурая маслянистая жидкость. В реторте остается черная масса (*черный дракон*), состоящая из мелкораздробленного свинца. При соприкосновении с раскаленным углем она начинает тлеть и превращается в желтую окись свинца. Алхимик говорит, что черный дракон пожрал свой хвост и обратился в *зеленого льва*. Его опять переводят в свинцовый сахар и повторяют опыт.

Читатель обязательно задаст по крайней мере два вопроса: чем доказана правильность такой расшифровки? Где же философский камень? Ж. Дюма умалчивает о том, как он пришел к расшифровке рецепта Рипли. Поэтому мы можем только предположительно наметить ход мыслей и действий французского химика.

Вполне вероятно, что Ж. Дюма, желая раскрыть смысл загадочных терминов, сперва обратился к алхимическим трактатам и словарям. Из них он мог узнать, что *философская ртуть* — это первичная материя для получения философского камня; *зеленый*

---

[1] *Ректификация* — очистка жидкости перегонкой (*С. П.* и *В. Р.*).

[2] J. Dumas. Leçons sur la philosophie chimique. Paris, 1837, p. 30.

лев — та же философская ртуть и, кроме того, аурипигмент[1], массикот, ярь-медянка, железный купорос; *красный лев* — киноварь[2], сурьмяная киноварь[3], колькотар[4], свинцовый глет[5], сурик. *Драконом* алхимики называли серу, селитру, сулему и много других веществ, а также огонь. Вряд ли было возможно расшифровать рецепт Рипли по этим неопределенным и разноречивым сведениям.

Более правдоподобным представляется другой путь. Описания сухой перегонки «сатурновой соли» (ацетата свинца) в «Трактате о химии» Кристофа Глазера (1628—1678) и «Курсе химии» Николя Лемери (1645—1715) почти во всех подробностях совпадают с расшифровкой рецепта Рипли, данной Ж. Дюма. Но ни К. Глазер, ни Н. Лемери даже не упоминают о львах, драконах и прочих алхимических персонажах. К. Глазер — химик-эмпирик, признающий только опыт, да и то лишь собственный.

Н. Лемери решительно отвергает учения алхимиков о философском камне, о влиянии планет на зарождение и развитие металлов в недрах земли. Он разоблачает мошеннические проделки алхимиков-шарлатанов, мнимых обладателей философского камня. Самым лучшим определением алхимии он считает такое: «искусство без умения, начало которого — ложь, середина — труд, конец — нищета»[6].

К. Глазер описывает получение «сатурновой соли» действием уксуса на «свинцовую известь» и выпариванием раствора с последующим охлаждением. Для перегонки он советует поместить очищенную «сатурнову соль» в реторту, присоединить к ней приемник и очень осторожно нагревать. Сперва начнет перегоняться флегма, затем пойдет спирт и под конец, когда реторта раскалится докрасна, появится темно-красное масло, но в очень небольшом количестве. Когда все охладится, реторту разбивают; находящаяся в ней черная масса, соприкоснувшись с воздухом, сама собой разогревается и при этом желтеет. В плавильном тигле ее легко превратить в свинец (нагреванием с углем). Собранные в приемнике жидкости переливают в небольшой перегонный куб и постепенно нагревают. Отгоняется «спирт», пахнущий подобно лавандовому или розмариновому маслу; флегма и вязкая маслянистая жидкость остаются в кубе[7].

Совершенно такое же описание перегонки «сатурновой соли» мы находим в «Курсе химии» Н. Лемери. Но он пишет: «я делал

---

[1] *Аурипигмент* — природный сульфид мышьяка As_2S_3 золотисто-желтого цвета.

[2] *Киноварь* — красный сульфид ртути HgS.

[3] *Сурьмяная киноварь* — оранжево-красный сульфид сурьмы Sb_2S_5.

[4] *Колькотар* — красно-коричневый порошок окиси железа Fe_2O_3, получаемый прокаливанием железного купороса при доступе воздуха.

[5] *Свинцовый глет* — окись свинца PbO, полученная обжиганием свинца и затем расплавленная.

[6] Lemery N. Cours de chymie, 11-e éd. Leyde, 1716, p. 85.

[7] Glaser Ch. Traité de la chymie, 4-e éd. Bruxelles, 1676, p. 116.



Рис. 8. Алхимик нагревает «короля» (селитру KNO_3), раздувая огонь в печи.

этот опыт много раз, но никогда не получал этих красных капель»[1]. Н. Лемери отмечает, что «сатурнов спирт» горюч и имеет терпкий вкус, а также (как и К. Глазер) перечисляет болезни, которые якобы исцеляет этот препарат. Н. Лемери, будучи владельцем большой аптеки, извлекает пользу даже из флегмы. По его словам, ею хорошо промывать глаза лошадям.

В лекциях Ж. Дюма имеется довольно подробный разбор руководств К. Глазера и Н. Лемери. Есть все основания полагать, что именно эти описания перегонки «сатурновой соли» помогли Ж. Дюма расшифровать рецепт Рипли.

А где же философский камень? — еще раз спросит недоумевающий читатель. Ж. Дюма поясняет, что алхимики нередко называли камнем не камень в буквальном смысле слова, а вещество, могущее произвести «трансмутацию», которому они почти всегда приписывали красный цвет. Ж. Дюма подчеркивает, что внимание Рипли особенно привлекла *человеческая кровь* и именно ее он наделяет всеми свойствами эликсира.

Итак, в свете критического разума исчезли львы и драконы. Вместо них появились самые что ни на есть обыкновенные вещества. Пресловутая философская ртуть оказалась простым свинцом, а философский камень, красные капли, человеческая кровь — всего навсего какой-то недостойной внимания маслянистой жидкостью.

Таково буквальное прочтение этого рецепта, в котором, вероятно, впервые указывается на существование ацетона. Обретена точность прописи. Точность же исторически неповторимого явления культуры осталась без внимания. Ясно, что только «химический» способ толкования недостаточен. Усыхает живое тело. Остается скелет. Для алхимика истина лишь тогда истинна, когда отыскивается она и подается в соответствующей его мышлению форме. Символическая аналогия уподобляет живым существам мир веществ. Мир как бы удваивается: мир реальный (свинец, его оксиды и соли) и мир символический (приключения льва и дракона). Причем мир символов для средневекового человека куда реальней по сравнению с миром вещей. Алхимик в мире символов живет, действует, размышляет. Символ для алхимика истиннее вещи, которую он означает, потому что он менее всего связан с практическим, обыденным действием, зато сближается со священнодействием и потому исполнен высшего смысла. С одной стороны, дело это делает рука, с другой — деяние это творит десница. Алхимический рецепт — и действие, и священнодействие сразу. Так, дракон, проглатывающий свой хвост, — один из главных алхимических символов. Это и библейский змей-искуситель, подбивший первого человека Адама вкусить от древа познания, и змей Уроборос раннехристианских учений, воплотивший в себе идею слияния «бесконечной мировой мысли» и «бесконечной мировой материи». А змея и чаша с лекарством — это атрибуты античного бога врачевания Эскулапа, или Асклепия. Так, эликсир для трансмутации металлов вдруг оборачивается эликсиром вечного здоровья. Алхимический символ еще и поясняющая аллегория, средство своеобразного доказательства. Когда же в живую ткань алхимического рецепта вторгается вдруг такое: «Киммерийские тени покроют реторту своим темным покрывалом, и ты найдешь внутри нее истинного дракона, потому что он пожирает свой хвост», символ-аллегория

---

[1] Lemery N. Cours de chymie, 11-e éd. Leyde, 1716, p. 154.

тотчас же предстает символом-метафорой. «Приключенческая» природа превращающихся металлов уподобляет эти металлы героям. Алхимические символы — это обыденный образ мышления средневекового алхимика. Алхимические золото и серебро — это астрономические Солнце и Луна. Тождество в этой аналогии не есть тождество по содержанию. Да, в золоте и серебре есть соответственно «солнечность» и «лунность», но полное тождество достижимо лишь в таинстве причащения, то есть при помощи чуда. Тем не менее наглядные знания о Солнце (оно блестяще, немеркнуще) есть знания и о золоте, металле благородном, не подверженном коррозии. Разведение символа и предмета оборачивается в круговороте алхимической игры их сведением, слиянием в одном солнце-золоте, золоте-солнце, просто золоте. Реальный металл — единственная в этом ряду реальность для химика нового времени. Безликая реальность средневековья набирает силы, розовеет, пышет здоровым возрожденческим румянцем. Символ, напротив, тускнеет, оборачиваясь пустышкой из папье-маше. Символические ряды рассыпаются.

Мир духовный материализуется. Двойственное видение мира преодолено не с помощью чуда, а с помощью другой, невозможной для средневекового мышления предпосылки — представления о качественной материальной однородности всего сущего. Но сама эта предпосылка — результат собственного преобразования западного средневекового мышления. Многократность алхимических «пресуществлений» сделала их обычными, уничтожив разрыв между Солнцем-золотом и Луной-серебром. Алхимик — соперник бога.

Улучшить природу свинца, например, сделать его в конечном счете золотом — дело, исполненное гордыни. И в этом тоже можно усмотреть движение «немощного» человека средних веков к «всемогущей» личности возрождения.

Когда же небесные и земные ряды, слившись, обернулись одной сплошной возрожденческой материальностью, для бога в изучении природы и вовсе не осталось места. Естествознание утверждается окончательно, необратимо.

ЧТО ЕСТЬ АЛХИМИЯ?

Называть алхимию лженаукой было бы несправедливо. Она никогда не была наукой, а именовала себя герметическим искусством. Уже в XIX в. такие ученые, как Ю. Либих, Д. И. Менделеев, М. Бертло, считали — не без основания — алхимию предшественницей химии.

Например, Д. И. Менделеев в своих лекциях по общей химии, читанных в 1880—1881 гг. слушательницам Высших женских курсов, отметил, что алхимикам «... наука обязана первым точным собранием химических данных. Поверхностное знакомство с алхимиками часто влечет за собой невыгодное о них мнение, в сущности весьма неосновательное... Только благодаря запасу сведений, собранных алхимиками, можно было начать действительные научные изучения химических явлений»[1].

Есть еще один подход к алхимии. Самый, пожалуй, решительный и смелый. Его очень хорошо сформулировал выдающийся немецкий химик конца XIX — начала XX столетия Вильгельм Оствальд. Вот что он писал: «Мы привыкли теперь свысока, и даже с презрением, смотреть на опытные попытки средневековых ученых

[1] Д. И. Менделеев. Соч., т. 15. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 357—358.



Рис. 9. Алхимик за работой (по Брейгелю Старшему).

осуществить превращения неблагородных металлов в золото и серебро как на какое-то невообразимое заблуждение. Но на это мы имеем так же мало права, как, например, по отношению к современным попыткам искусственного получения белков. Ведь теоретическая точка зрения того времени была именно такова, что любому веществу подходящими операциями можно придать любое свойство, подобно тому, как теперь мы считаем возможным соединить каждый элемент с каждым из других... Искусственное получение золота для науки того времени было просто технической проблемой, какой для нашего времени является искусственное получение полимеров»[1].

По В. Оствальду, выходит, что алхимия — та же химия. Получить из несовершенного металла совершенное, но рукотворное золото — все равно, что синтезировать белок или новый полимерный материал. Философский же камень — не что иное, как... катализатор.

Конечно же, думать так, как В. Оствальд, — это значит пренебрегать неповторимостью, исторической уникальностью алхимии, модернизировать ее историю, подходить к ней с современными «химическими» мерками и, значит, поступить неисторично, не по-марксистски. Такой подход в значительной степени обеднил бы такое удивительное явление, каким была алхимия. Она достойна интереса сама по себе.

Что же тогда она такое?

---

[1] В. Оствальд. Эволюция основных проблем химии. М., 1909, стр. 5.



Табл. I. «Рука философов».
На пальцах находятся символы, обозначающие: на большом — селитру; на указательном — железный купорос; на среднем — нашатырь; на безымянном — квасцы; на мизинце — поваренную соль; на ладони — ртуть в сере (рисунок взят из трактата алхимика XV столетия Иоанна Исаака Голланда).

Табл. II. Опыт Кавендиша: взаимодействие кислорода и азота.

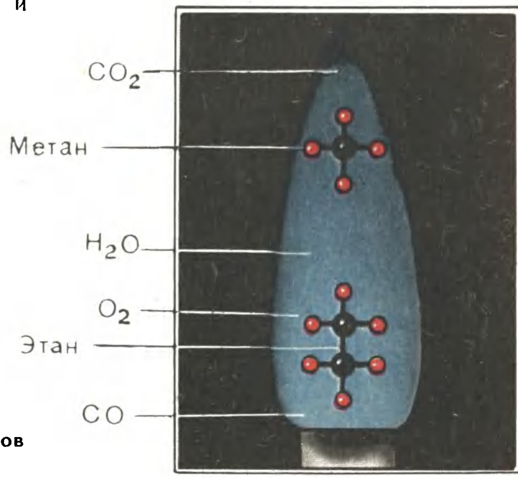


Табл. III. Состав продуктов сгорания свечи.

Анализ рецепта алхимика Рипли продемонстрировал нам разносторонний и вместе с тем цельный характер алхимической деятельности. Она не наука, не искусство, не философия (языческая или христианская) и вместе с тем и то, и другое, и третье! Символ 🜍, обозначающий серу, обладал еще, говоря образно, синеватым серным пламенем и едким удушливым запахом горящей серы. Ведь треугольник, обращенный острием вверх, — это знак огня. Крест же — свидетельство несовершенства, бренности, нечистоты серы, а значит, и ее горючести. Современный символ S серы для того, кто не знает основных понятий химии, лишь значок, первая буква латинского слова sulphur[1].

Посвященный в тайны алхимического искусства тоже представал человеком многогранным, разносторонним, как и сама алхимия.

Средневековый алхимик — экспериментирующий теоретик и ремесленник — эмпирик, философ и теолог, мистик и схоласт, художник и поэт, правоверный христианин и маг-чернокнижник... Вместе с тем алхимическая деятельность еще и христианская деятельность, определенным образом соответствующая характеру мышления европейского средневековья. И только одной своей частью (которую в чистом виде, если не искажать все явление в его цельности, выделить невозможно) алхимия обращена к химии — той частью, в которой она и магическое химико-техническое эмпирическое искусство, и теоретизирующая «эссенциальная» наука.

Итак, алхимия — неповторимая культурно-историческая реальность европейского средневековья, своеобразное, самостоятельное явление средневековой культуры. Алхимия хронологически предшествовала химии нового времени и на пути длиной в тысячу лет в конечном счете стала и ею, закономерно преодолев самое себя в своем собственном историческом движении.

А. Н. Шамин

ХИМИЯ ПРОНИКАЕТ В ПРОИЗВОДСТВО

Почти тысячу лет длился период господства алхимических учений. И на первый взгляд за эти девять веков химические знания ни на шаг не продвинулись вперед. Одни и те же символы мелькают на страницах алхимических трактатов, и в эти символы алхимики вкладывают один и тот же смысл. Одни и те же объяснения дают химическим процессам и их причинам. «Трансмутация» — превращение неблагородных металлов в золото — по-прежнему главная за-

---

[1] Конечно, в контексте периодического закона Д. И. Менделеева и таблицы элементов за символом S стоит очень многое. Об этом говорят на уроках химии в средней школе.

бота алхимиков. В их лабораториях стоят те же печи, тигли, алембики, шлемы и реторты, которыми пользовались еще сирийские и александрийские приверженцы «тайного», «герметического» искусства изготовления драгоценных металлов в V—VI вв. новой эры.

Изменилось лишь положение алхимиков — они все больше привлекают к себе жадное и подозрительное внимание надеющихся легко разбогатеть королей и князьков — владетелей обедневших государств и наделов разоренной войнами и эпидемиями Европы.

Однако произошли и другие большие изменения. С конца первого тысячелетия нашей эры и по XVI в. происходил процесс, получивший название второй промышленной революции (в отличие от промышленной революции эллинистической эпохи). Она слагалась из множества событий, которые сейчас могут показаться несущественными или малозначительными, но десять—пятнадцать столетий назад они имели такие же важные исторические последствия, как изобретение двигателя внутреннего сгорания, радио или создание самолета в начале нашего века.

Одним из таких событий было изобретение обыкновенной подковы. Ее появление в X в. позволило широко использовать лошадь в сельском хозяйстве, а не только для перевозки клади и верховой езды. Земледелие заметно оживилось. Через сто лет древний шейный хомут был заменен плечевым хомутом — сила упряжки увеличилась в четыре раза. Теперь стало возможно запрягать в плуг несколько лошадей, и это обеспечило резкое увеличение энергии, подвластной человеку. Люди смогли использовать тяжелый плуг с большим железным лемехом, глубоко вспахивающим почву.

Это лишь один пример улучшения использования старых источников энергии. Но человеку оказались подвластны и новые, гораздо более мощные источники энергии, нежели живая сила. Так, водяные и ветряные мельницы позволили использовать энергию ветра и воды в ремеслах и промышленности. Это способствовало стремительному развитию металлургии. Старинные железоделательные горны раздувались мехами, которые приводили в движение люди и тягловый скот. Таким способом можно было получать железо при температурах ниже точки плавления железа — 1539 °C (около 1100—1350 °C) непосредственно из железной руды путем восстановления ее углеродом. При этом получали либо губчатое железо, либо комок сваренных частиц железа. Когда стали использовать мехи, приводимые в движение водой, были достигнуты температуры, при которых одновременно с твердым железом получали жидкий, расплавленный металл. При этом заметили, что при соприкосновении восстановленного железа с раскаленным углем образуется плавкий продукт — чугун, который применяли для изготовления труб, посуды, плит, пушек и ядер, а также для получения из него железа.

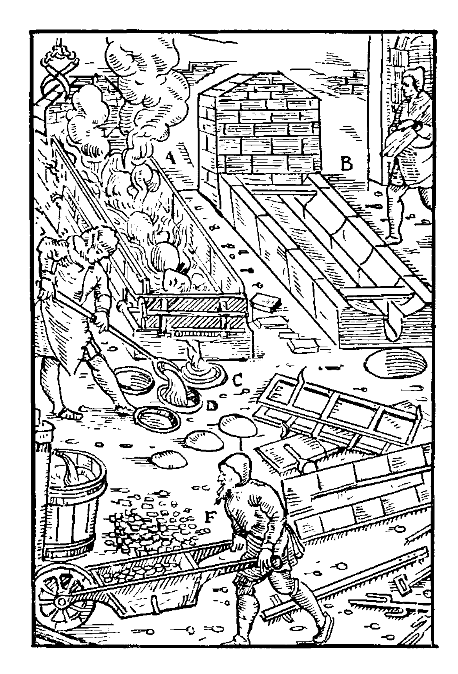




Рис. 10. Выплавка свинца.

Приметой промышленных перемен было не одно развитие металлургии — оживилось ткачество и сукноделие (а для материй было нужно много краски), развилось стеклоделие — впервые оно стало и производством, и искусством: секреты приготовления цветной посуды и зеркал расширили возможности мастеров. Появилось книгопечатание, огнестрельное оружие.

Все это способствовало развитию практической и ремесленной химии, основанной на эмпирическом улучшении способов добычи и переработки металлических руд, получения новых сплавов. В дополнение к металлургии железа, свинца, меди, олова, благородных металлов возникла металлургия цинка, висмута, кобальта и сурьмы. Усовершенствовалась и технология изготовления красок и процесса крашения. Расширился набор веществ, использовавшихся для изготовления красок. Были разработаны многочисленные методы получения стекол различной окраски и свойств с помощью добавок солей металлов.

Знания металлургов Саксонии, Испании, Англии, Швеции, там, где на месте рудников возникали плавильни и литейни, передавались от мастера к ученику в виде устных рецептов и долгое время нигде не записывались. Отголоски практического опыта ремесленников лишь с очень большим трудом можно найти в трудах алхимиков.

Общедоступные описания химических процессов и приемов различных производств появились лишь в XVI в. уже в печатном, а не рукописном виде. «Открытие Гутенберга обновило химическую литературу и не только по языку, но и по содержанию», — писал известный историк науки М. Джуа[1]. В течение нескольких десятилетий появились книги «Пиротехния» В. Бирингуччо (1540), «Двенадцать книг о металлах» Г. Агриколы (1530—1546), «Собрание сведений об искусстве крашения» Дж. Россетти (1540), «Три книги о гончарном искусстве» Ч. Пиккольпассо (1548), «Гончарное искусство» Б. Палисси (1557—1580) и целая энциклопедия химических знаний — «Натуральная магия» Дж. Делла Порта (1558). За ними последовали труды Л. Эркера, Г. Энгельгардта фон Лохнейса, Л. Лемниса и др.

В 1529 г. во Флоренции была отлита огромная пушка в 6 *т* и длиной 6,7 *м*. Отлил эту пушку известный мастер-литейщик Ваноччо Бирингуччо (1480—1539). В. Бирингуччо в молодости объездил многие страны Европы. Приобретенный в поездках опыт он описал в своей книге «Пиротехния, или Огненное ремесло». Характерно, что для объяснения процессов, происходящих при плавке металлов и при описании различных операций, связанных с обработкой руды, при изготовлении сплавов и выделении чистых металлов, В. Бирингуччо использовал понятия и данные науки своего времени. Его книга — это первое целиком основанное на химических представлениях того времени описание металлургических процессов. Правда, эти представления он заимствовал из алхимической литературы, но у него есть одно существенное отличие от традиционной фигуры алхимика — химические знания подчинены у него практике получения металлов и сплавов, производству зеркал, анализу руд, приготовлению пороха и горючих смесей. Извлечение же золота из неблагородных металлов и все идеи, связанные с «трансмутацией», все, что составляло суть алхимических учений, — для него шарлатанство.

В книге В. Бирингуччо проявилось все то, что в большей или меньшей степени оказалось характерным и для всех последующих книг по технической химии — бережное отношение к наблюдениям над различными явлениями, стремление к точному их описанию и попыткам их объяснения без использования сверхъестественных сил. Это позволило В. Бирингуччо одному из первых заметить важный факт, детальное исследование которого привело к падению теории флогистона, а позднее А. Лавуазье — открыть основополагающие законы новой химии, а именно — явление увеличения массы металлов при прокаливании.

При прокаливании на огне свинца его масса увеличивается. «Это кажется удивительным, — пишет В. Бирингуччо, — если вспомнить свойство огня разрушать все тела с потерей вещества». И тут же пытается дать объяснение замеченному им явлению: «При-

[1] М. Джуа. История химии. М., «Мир», 1966, стр. 70.



Рис. 11. Получение кислот перегонкой.

чину этого, быть может, следует искать в том, что природа элемента — огня соответствует тому основному положению, согласно которому все тяжелое стремится к середине, и что все тела тем тяжелее, чем они плотнее. Огонь, таким образом, вытесняет все водные и воздухоподобные части из смеси, образующей свинец, так как последний представляет собой плохо смешанный металл и закрывает поэтому все естественные его поры, где заключается воздух, который, вследствие своей природной силы, поддерживал свинец с известной легкостью в пространстве, а потому вся масса падает как мертвая и свинец от этого тяжелеет»[1].

[1] Цит. по кн.: Г. Фестер. История химической техники. Харьков, 1938, стр. 261.



Рис. 12. Получение серной кислоты с помощью колокола в начале XVII в.

Распространению книги В. Бирингуччо способствовало еще и то, что она была написана на итальянском языке, а не по-латыни, как этого требовала ученая традиция. Это была книга не для узкого круга приверженцев «тайного знания», а руководство для всех желающих ознакомиться с приемами металлургической практики.

У В. Бирингуччо были последователи, самым знаменитым из которых был Георгий Агрикола (1494—1555). Настоящая его фамилия — Бауэр, что по-немецки означает «земледелец». «Агрикола» лишь перевод этого слова на латинский язык. Это была дань традиции средневековых ученых и врачей. Агрикола по образованию был врач. Он знал, что в древности как лечебными средствами пользовались металлами и минералами. Поэтому он занялся изучением их свойств и превратился в крупнейшего знатока горного дела и металлургии. Агрикола жил в Яхимове (Чехии), а затем переехал в Саксонию в город Хемниц. В то время это были крупнейшие центры горнорудной и металлургической промышленности Европы. Опыт своей работы Агрикола собрал в огромном сочинении, названном «Двенадцать книг о металлах». Однако в них речь шла о всей химической технологии XVI в. Написанная по-латыни, эта книга была очень скоро переведена на многие языки. Почти сто лет книги Агриколы оставались важнейшим руководством по химической технологии. Химическая промышленность росла. Совершенствовалось производство щелочей, кислот. Улучшилось производство посуды, стекла. Расширение мануфактурных производств и торговли способствовало появлению мастерских по производству красок, лекарств, квасцов, солей.

Новые производства были описаны французским ученым Бернаром Палисси (1510—1589) и немецким химиком-самоучкой Иоганном Рудольфом Глаубером (1604—1668). Работы Палисси были посвящены в основном керамическому и фаянсовому производствам, но он оказался большим знатоком химии минеральных веществ и методов их получения.

И. Р. Глаубер был и алхимиком, и врачом, занимался изготовлением зеркал и посуды, прославился и разбогател как фармацевт. Он устроил собственную лабораторию, где и работал с несколькими-

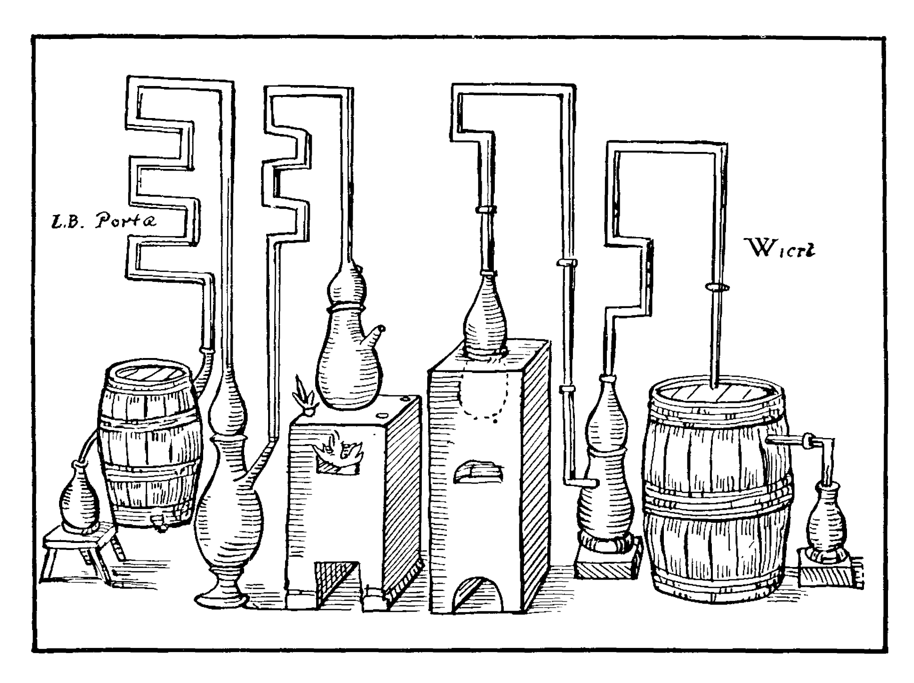


Рис. 13. Установки для дистилляции (XVI в.).

ми помощниками над усовершенствованием и разработкой методов получения разнообразных неорганических веществ. Ему впервые удалось получить крепкие и сравнительно чистые соляную и азотную кислоты. Дымящаяся соляная кислота долгое время даже называлась его именем — «ацидум Глаубери». Глаубер в остатках после отгонки кислот в процессе их получения открыл соль, которая обладала слабительным действием и была названа Глаубером «чудесной солью». Впоследствии эта соль ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) была названа «глауберовой солью». Глауберова соль, или мирабилит, осаждается из вод залива Кара-Богаз-Гол, содержащих большие количества поваренной соли ($NaCl$) и сульфата магния ($MgSO_4$).

Р. Глаубер написал несколько книг, важнейшей из которых была книга «Новые философские печи», в которой описывалась разнообразная химическая аппаратура, изобретенная Глаубером.

В России в XVI и XVII вв. работала «Аптекарская изба», переименованная затем в «Аптекарский приказ». Однако услуги приезжих алхимиков отвергались русскими царями. Петр I говорил, что он принимал все научные предложения, «кроме проектов алхимических, поелику уверен был, что тот, кто выдает себя делателем золота, должен быть или обманщиком, или невеждой в химии». Но металлургическая промышленность уже в XVI в. получила в России, в частности в Туле, Кашире, на Урале и в Сибири, значительное развитие. Добывались и обрабатывались золото, се-

ребро, медь, строились «домницы» для выплавки чугуна. Литейное дело достигло очень высокого уровня. В 1554 г. в Москве была отлита боевая пушка весом в 20 *т*, а отлитая в 1586 г. Андреем Чоховым «Царь-пушка» в 40 *т* была настоящим гигантом по сравнению с пушкой Бирингуччо.

РАЗВИТИЕ ИАТРОХИМИИ

Эпоха Возрождения принесла с собой новый интерес к античной науке. Но в XVI—XVII вв. утверждения античных авторов воспринимали критически, в отличие от слепого поклонения древним авторитетам, характерного для схоластической науки позднего средневековья.

Наиболее горячие и привлекающие к себе внимание споры вызывали требования реформы медицины и протесты против возвращения к старым, рекомендованным еще Гиппократом методам лечения. Реформа медицины была связана с применением различных неорганических веществ для приготовления лекарств и лечения болезней.

Вспомним алхимиков с их философским камнем. Помимо способности превращать металлы в золото, он, по их убеждениям, обладал еще одним важным свойством — даровать вечную молодость и бессмертие. Философский камень был таким образом одновременно и лекарством от всех болезней — «панацеей». Именно здесь надо искать корни некоторых представлений нового направления химии — иатрохимии[1]. Но иатрохимики разработали и свои собственные объяснения причин и движущих сил химических процессов. При этом они опирались на большой практический опыт и понимали важность наблюдений над всеми проявлениями действия химических препаратов на жизненные процессы, а не только над окончательным лечебным эффектом.

Основоположником иатрохимии был швейцарский ученый Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493—1541), называвший себя Парацельсом, что по-латыни значило или «сверхблагородный», или «превосходящий Цельса» — знаменитого древнеримского врача.

Вокруг личности Парацельса ходило много легенд. Уверяли, что он умеет исцелять все болезни, делать золото, предсказывать судьбу. Даже его смерть была окутана тайной — говорили, что он не умер, а стал молодым, открыв секрет панацеи. Считают, что рассказы о нем легли в основу легенды о докторе Фаусте. Однако достоверно лишь то, что он достиг большого искусства в лечении некоторых болезней, в том числе подагры и водянки, а также в применении лекарств, приготовленных химическим путем. Он ввел

[1] От греческого слова «иатрос» — врач. Термин «ятрохимия», который иногда употребляется, не совсем правилен, так как в слове «иáтрос» первые два слога всегда произносятся раздельно.

в употребление препараты сурьмы, мышьяка и ртути, а из органических препаратов — опия.

В 1526 г. Парацельсу предложили кафедру естественной истории и медицины в Базельском университете. Он начал свою первую лекцию с того, что сжег перед студентами сочинения древних врачей, заявив, что «его башмаки больше смыслят в медицине», чем все прославленные греческие, римские и арабские авторы. Свои лекции он читал по-немецки, а не по-латыни, как требовала традиция. Но Парацельс был не только «иконоборцем». Он создал свою, новую химическую теорию функций органов живого тела, объяснив все болезни нарушением нормального течения химических процессов. Правда, при этом он прибег к помощи фантастического представления о всеобщем «регуляторе» и «возбудителе» всех жизненных процессов — названном им «археем». Но управлял этот «архей» чисто химическими реакциями.

Он ввел также новые представления об основных «элементах», из которых состоят все вещества. Этими элементами, по Парацельсу, были ртуть, сера и соль, или (как он их называл) Меркурий, Сульфур и Соль.

«Знайте, что все семь металлов рождены из троякой материи, а именно: из Меркурия, Сульфура и Соли, однако они отличаются друг от друга и имеют особую окраску. Таким образом, Гермес[1] сказал вполне правильно, что все семь металлов были произведены и смешаны из трех субстанций; подобным же образом из этих же субстанций составлены тинктуры и философский камень. Он называл эти три субстанции: дух, душа и тело. Однако он не указал, каким образом это нужно понимать или что он мог предполагать под этим. Возможно, он знал о трех началах, но не высказал своего мнения об этом. Я не хочу сказать, что он впал в ошибку, и говорю лишь, что он умолчал об этом. Но для того чтобы эти три различные субстанции, а именно дух, душа и тело, были правильно поняты, необходимо знать, что они обозначают не что иное, как эти же три начала: Меркурий, Сульфур и Соль, из которых образовались все семь металлов. Меркурий и есть «дух», Сульфур — «душа», а Соль — «тело»[2].

Парацельс оставил огромное литературное наследство. Вот названия лишь некоторых его трактатов: «О средствах и составах», «Высшее зерно, в котором описываются четыре столпа: философия, астрономия, алхимия и особые черты врача», «О минералах», «О происхождении природных тел», «О превращении природных тел» и другие. Не удивительно, что число его последователей было весьма многочисленно.

Расцвета иатрохимия достигла в XVII в. Известнейшим иатрохимиком этого времени был Иоганн Баптист Ван Гельмонт (1577—

---

[1] См. статью «Превращение черного дракона».

[2] The Hermetic and Alchemical Writings of Paracelsus the Great. Vol. 1. London, 1894, p. 125 (цит. по кн.: Н. А. Фигуровский. Очерки по истории химии, т. I. М., «Наука», 1970).

1644). Широко образованный и состоятельный человек, Ван Гельмонт построил в Вильворде близ Брюсселя собственную лабораторию, где жил и работал в течение почти четверти века. Только после смерти ученого его сын издал его сочинения под названием «Заря медицины».

В представлениях Ван Гельмонта причудливым образом переплелись мистика, нелепые верования алхимиков, представления об «элементах» Парацельса и очень здравые, основанные на подробных наблюдениях и даже экспериментах заключения о сущности отдельных химических явлений.

Слово «эксперимент» впервые появляется в нашем рассказе. Почти одновременно с Ван Гельмонтом в Англии жил известный философ и ученый Френсис Бэкон (1561—1626). Именно он в качестве основного научного метода впервые предложил тщательно изучать явления с помощью опыта, эксперимента. Эксперимент и до Бэкона и Ван Гельмонта использовался учеными, но алхимики в своих опытах исследовали природные явления не систематически, а лишь пытались воспроизвести магические рецепты из алхимических трактатов. Френсис Бэкон писал о таких опытах: «Если же кто-либо направит внимание на рассмотрение того, что более любопытно, чем здраво, и глубже рассмотрит работы Алхимиков и Магов, то он, пожалуй, придет в сомнение, чего эти работы более достойны — смеха или слез. Алхимик вечно питает надежду, и когда дело не удается, он это относит к своим собственным ошибкам. Он обвиняет себя, что недостаточно понял слова науки или писателей, и поэтому до бесконечности повторяет опыт. Когда же в течение своих опытов он случайно приходит к чему-либо новому по внешности или заслуживающему внимания по своей пользе, он питает душу доказательствами этого рода и всячески превозносит и прославляет их, а в остальном хранит надежду. Не следует все же отрицать, что алхимики изобрели немало и одарили людей полезными открытиями»[1].

Под опытом Френсис Бэкон подразумевал построенное по заранее обдуманному плану исследование — «вопрос к природе». Именно такие опыты и ставил Ван Гельмонт. Иногда эксперименты приводили его к неправильным выводам, но это было следствием отсутствия верных теорий и объяснений некоторых основных закономерностей.

Опыты Ван Гельмонта с газами были одним из первых шагов к созданию таких теорий. Приведем один из его опытов: он сжег 62 фунта дубовых углей и получил лишь около 1 фунта золы. Его предшественники сказали бы, что «огонь разрушил уголь с потерей вещества». Но Ван Гельмонт собрал выделяющийся при горении вместе с дымом газ и показал, что это был уже известный ему вид «воздуха», образующийся при брожении вина или пива. Он назвал этот газ «лесным духом», или «угольным газом». Через сто пятьдесят

[1] Ф. Бэкон. Новый органон. М., Соцэкгиз, 1938, стр. 69—70.

лет «лесной дух» получил свое современное наименование — «углекислый газ». Да и само слово «газ» придумал Ван Гельмонт.

Но некоторые опыты, хотя и тщательно задуманные, приводили к неправильным выводам. Так, Ван Гельмонт посадил в цветочный горшок с 200 фунтами прокаленной земли росток ивы в 5 фунтов и закрыл горшок крышкой, чтобы в него не попадало ничего постороннего. Затем в течение пяти лет он поливал иву водой и ежегодно взвешивал опадающие листья. Через пять лет он извлек дерево с корнями и, очистив их от земли, взвесил его. Ива вместе с опавшими листьями весила 169 футов и 3 унции. Таким образом, вес ее увеличился более чем на 164 фунта. Земля в горшке почти не изменила своего веса. Вывод Ван Гельмонта был таков — ива выросла за счет воды. Значит, вода может превращаться в твердые вещества, в «землю». Это был один из первых количественных опытов, но вывод его оказался неверен потому, что Ван Гельмонт забыл о воздухе и ничего не мог знать о способности растения усваивать азот из почвы и углерод из воздуха.

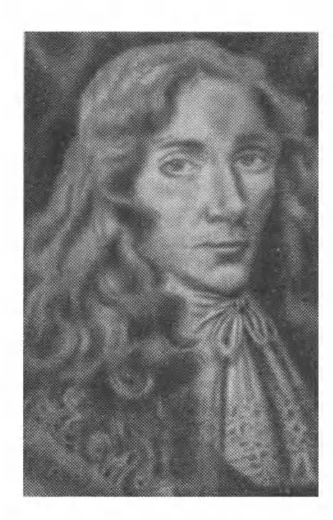
Период иатрохимии — это переходный период в истории химии. На смену элементам-качествам Аристотеля Парацельс предложил новые элементы — материальные, хотя и наделенные им мистическими свойствами. Впервые в химию вошел эксперимент, который позднее проложил путь к химическому анализу и изучению состава химических соединений. Были накоплены важные знания о природе щелочей и кислот и дано определение соли как продукта их взаимодействия. Это сделал Отто Тахений, последователь Ван Гельмонта. Однако интересы иатрохимиков, направленные в основном на приложение химии к медицине, не способствовали развитию общих теоретических представлений о природе химических процессов и химических соединений. Это тормозило также остатки мистических алхимических верований и воззрений. Однако именно из лабораторной практики иатрохимиков возникли те экспериментальные направления в химии, которые привели к созданию первых общих теорий химических процессов.

С. С. Кривобокова

„БОЙЛЬ ДЕЛАЕТ ИЗ ХИМИИ НАУКУ“[1]

Одним из основоположников современной химии был английский ученый Роберт Бойль (1627—1691). Седьмой мальчик из четырнадцати детей ирландского аристократа графа Корка, после многих лет учения и путешествий по Европе он поселился в Оксфорде, где посвятил свое время исследованию химических и физических явлений. Р. Бойль объединил вокруг себя группу ученых.

[1] Ф. Энгельс. Диалектика природы. М., Политиздат, 1969, стр. 158.



Роберт Бойль (1627—1691).

Эта группа получила название «Незримого колледжа», так как она не имела постоянного места встреч и собиралась то в Оксфорде, то в Лондоне. Эта группа затем составила ядро основанного в 1660 г. Лондонского Королевского общества—Английской Академии наук.

Р. Бойль считал, что химия как наука должна отделиться от алхимии и медицины и иметь свои собственные задачи. Он писал: «Химики до сих пор руководствовались чересчур узкими принципами, не требовавшими особенно широкого умственного кругозора; они усматривали свою задачу в приготовлении лекарств, в извлечении и превращении металлов. Я смотрю на химию с совершенно другой точки зрения; я смотрю на нее не как врач, не как алхимик, а как должен смотреть на нее философ. Я начертал здесь план химической философии, который надеюсь выполнить и усовершенствовать своими опытами и наблюдениями. Если бы люди принимали успехи истинной науки ближе к сердцу, нежели свои личные интересы, тогда можно было бы легко доказать им, что они оказывали бы миру величайшие услуги, если бы посвятили все свои силы производству опытов, собиранию наблюдений и не устанавливали никаких теорий, не проверивши предварительно их справедливости путем опытным»[1].

Р. Бойль впервые сформулировал задачи химии как самостоятельной науки. Он значительно расширил область применения эксперимента в химии. «Nullius in verba» — «Ничего на словах», пусть решает опыт — было девизом «Незримого колледжа». Р. Бойль пользовался как качественными, так и количественными методами. Им было открыто свойство лакмуса менять цвет под действием щелочей и кислот, он пользовался отваром чернильных орешков как качественной реакцией на железо. Весы прочно вошли в экспериментальную практику после Р. Бойля: известны его опыты со взвешиванием запаянных сосудов в процессе обжига в них металлов, опыты, к которым химики обращались в течение полутора столетий, пока они не были объяснены М. В. Ломоносовым и А. Лавуазье. В опытах с газами, или «различными видами воздуха», как говорили в то время, Р. Бойль стал постоянно использовать воздушные насосы.

Его эксперименты были направлены прежде всего на выяснение одного из основных вопросов химии — вопроса о составе тел.

---

[1] Цит. по кн.: Э. Мейер. История химии. Спб., 1889, стр. 86.

Р. Бойлю приписывают даже введение в обиход слова «анализ» (от греческого «аналюсис» — разложение). Своими опытами Р. Бойль показал, что элементы Аристотеля — воздух, вода, огонь и земля, так же как и элементы Парацельса — ртуть, сера и соль, не могут называться элементами, так как не отвечают принципам неразложимости (т. е. могут быть разложены на составные части), или всеобщности (т. е. связаны только с единичными телами, например, ртуть с небольшим числом производных (или явлениями — как огонь с горением).

Таким образом Р. Бойль ввел в химию строгий экспериментальный метод. Не менее важной заслугой Р. Бойля были его представления об основных элементах.

В своей книге «Химик—скептик», вышедшей впервые в 1661 г., он сформулировал пять основных проблем химии своего времени:

1. Является ли огонь «универсальным анализатором» всех тел?

2. Являются ли продукты прокаливания (кальцинации) действительно элементами, или началами?

3. Может ли быть число веществ, которые принимаются в качестве элементов, или начал, действительно ограничено тремя, четырьмя или пятью?

4. Действительно ли существует элемент «соль», элемент «сера» и элемент «ртуть», которые так называют?

5. Существуют ли вообще реальные элементы, или начала?

Этим вопросам Р. Бойль посвятил пять глав своей книги, которая была построена как беседа между четырьмя учеными: Фемистом — последователем Аристотеля, Филопоном — сторонником Парацельса, Карнеадом — выражающим мнение самого Бойля, и Элевтерием — беспристрастным судьей высказываний.

Шестая глава книги содержала введенное Р. Бойлем определение понятия «элемент»: «Я понимаю под элементами, в том смысле, как некоторые химики ясно говорят о принципах, определенные, первоначальные и простые, вполне несмешанные тела, которые не составлены друг из друга, но представляют собой те составные части, из которых составлены все так называемые смешанные тела и на которые последние в конце концов могут быть разложены»[1]. Так впервые было дано ясное определение понятия «элемент». Характерно, что свои представления об элементах Р. Бойль основывал на корпускулярной гипотезе. Он считал, что все вещества состоят из мельчайших корпускул, которые и являются носителями элементарности. «Когда я говорю о корпускулах, — писал он, — или мелких частицах тел, я не мыслю здесь непременно такие элементарные части, как землю и воду, или вещественные начала, как-то: соль, серу или ртуть, ибо здесь не в них дело»[2]. Поэтому

---

[1] Robert Boyle. Der Sceptische Chemiker. Ostwald's Klassiker, № 229. Leipzig, 1929.

[2] Цит. по кн.: В. П. Зубов. Развитие атомистических представлений до начала XIX в. М., «Наука», 1965, стр. 255.

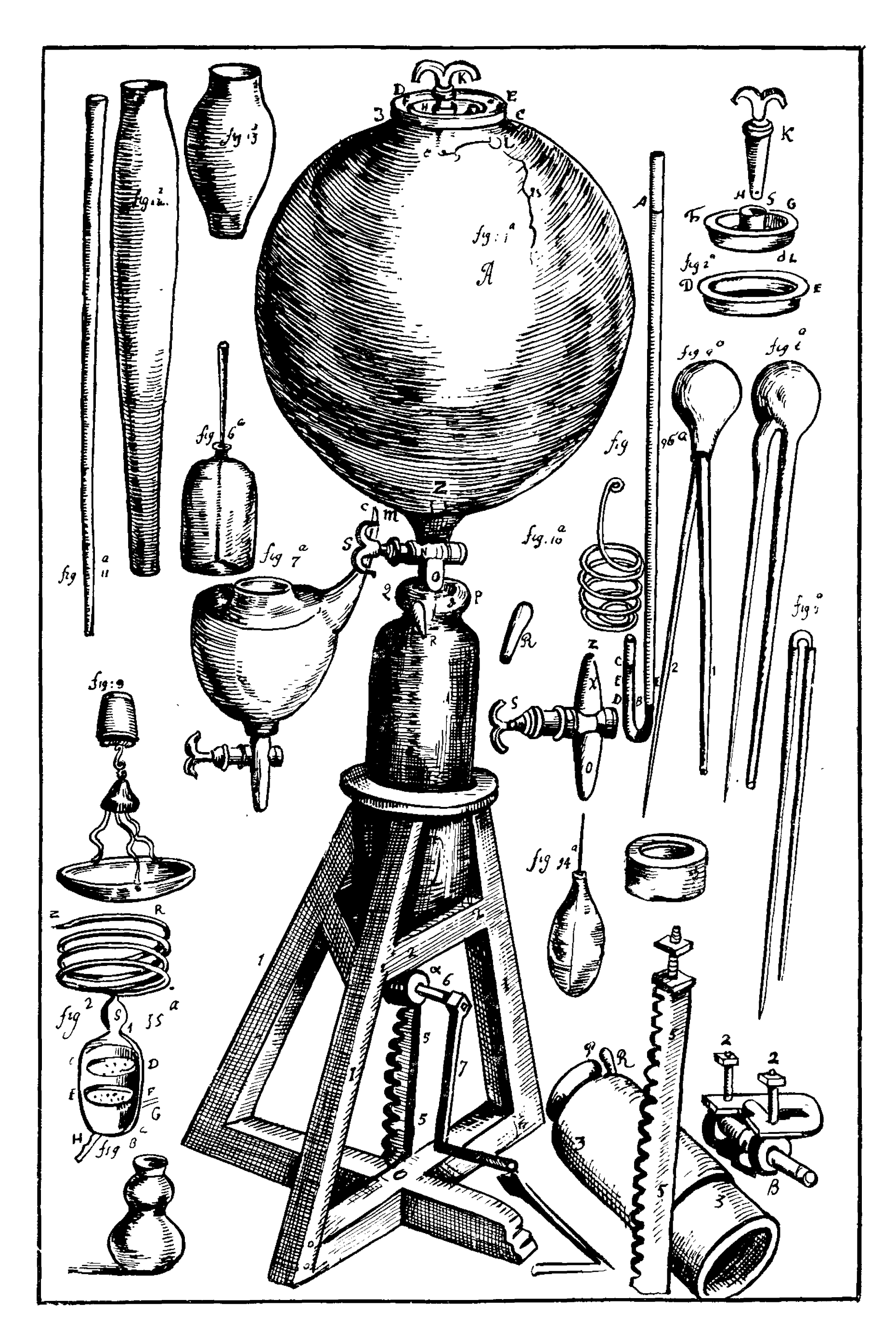


Рис. 14. Воздушный насос Р. Бойля.

Р. Бойль считал, что элементов должно быть гораздо больше, нежели три, четыре или пять.

Развитые и подкрепленные опытами взгляды Р. Бойля дали Фридриху Энгельсу в «Диалектике природы» право написать: «Бойль делает из химии науку».

А. Н. Шамин

ТАЙНА ГОРЕНИЯ

Роберт Бойль вычеркнул огонь из списка элементов. Для большинства химиков стало очевидным, что пламя — это лишь результат горения, таинственного процесса, которому так и не нашли объяснения ни античные ученые, ни алхимики, ни иатрохимики и химики—практики XV—XVII в. Но загадка процесса горения в XVII в. приобрела важное практическое значение: необходимо было научно объяснить процессы, происходящие при обжиге металлов или при выплавлении металлов из руд. Практическое решение этих задач было найдено давно, но истолковать их, не прибегая к мистическим определениям, так и не сумели. А это задерживало дальнейшее развитие металлургических и других производств.

Стало очевидным и то, что разгадка тайны горения поможет понять, что такое дыхание. Аналогия между этими процессами помогла иатрохимикам накопить некоторые интересные данные о дыхании, но соединить их в стройную теорию они еще не могли. Широко известными были опыты Р. Бойля, помещавшего под стеклянный колпак свечу или птицу. При этом оказалось, что в воздухе, в котором горела и погасла свеча, животное дышать не может. Свеча же гасла, если ее вносили под колпак, где дышала и погибла от удушья птица.

Шаг к решению этих загадок сделал французский врач и химик Жан Рей. Взвешивая образцы, он показал, что при прокаливании металла на воздухе масса его увеличивается. В своих выводах Рей пошел по правильному пути. Он писал: «Я отвечаю..., что это увеличение веса происходит от воздуха, который в сосуде был сгущен, утяжелен и благодаря сильному и продолжительному жару печи стал как бы липким; этот воздух смешивается с окалиной (чему помогает частое перемешивание) и пристает к ее мельчайшим частицам, подобно тому как вода утяжеляет песок, который вы в нее бросаете и перемешиваете с ней...»

Эти наблюдения были сделаны в 1630 г. Спустя 35 лет англичанин Роберт Гук попытался объяснить процесс горения, как своеобразное растворение в некоем «всерастворяющем начале», содержащемся в воздухе. Ближе всего к правильному решению этого вопроса подошел молодой английский врач и химик Джон Мэйоу.

Он считал, что в воздухе есть какая-то составная часть — «селитряно-воздушный дух», — присоединение которой к различным телам и есть горение. Эта составная часть воздуха необходима и для дыхания. Но ранняя смерть Мэйоу (он умер в возрасте тридцати семи лет) помешала ему развить и продолжить свои эксперименты, и они оказались забытыми.

Книга Д. Мэйоу, где он описал свои опыты, появилась в 1674 г., но за семь лет до нее был издан трактат под названием «Подземная физика». Он принадлежал перу немецкого врача и химика Иоганна Иоахима Бехера. Это был человек, наделенный богатой фантазией, который дал оригинальное объяснение процессу горения. И. Бехер считал, что огонь вызывает разложение горящего тела с выделением так называемой «жирной земли» или каких-то «начал горючести».

Идеи И. Бехера были развиты немецким ученым Георгом Эрнстом Шталем (1659—1734) на рубеже XVII и XVIII столетий в стройную теорию, получившую название «теории флогистона».

Г. Шталь был первым ученым, который пытался свести в единую логическую систему множество разрозненных и иногда казавшихся противоречащими друг другу фактов и наблюдений о процессе горения. Он стремился дать ответ на вопросы, которые интересовали уже античных авторов: почему одни тела загораются и горят очень легко (древесина, камфора, сера), тогда как другие невозможно заставить гореть? Почему при горении всегда выделяется теплота? Почему некоторые металлы (олово или цинк) после обжигания превращаются в порошки, совершенно непохожие на металлы? Изучая полученные порошки, Г. Шталь причислил их к разновидностям тех «земель», которые алхимики (вторя Аристотелю) считали элементами. Поэтому он решил, что эти порошки более просто устроены, более «элементарны», чем исходный металл. Все это не противоречило представлению об огне, как «всеобщем анализаторе», всегда разрушающем «сложные тела» — металлы.

Наблюдение было сделано верное, но объяснение было ложным. В этом и заключалась самая крупная логическая ошибка Г. Шталя, которая привела к созданию неправильной теории. Исходным пунктом своих построений Г. Шталь принял положение И. Бехера о включении во все тела некого «элемента», «начала горючести» и назвал его «флогистоном» (от греческого слова «флогистос» — горючий).

Г. Шталь считал, что при горении тела теряют флогистон. Этот процесс сопровождается выделением теплоты. Остаток после горения он назвал «землей» (более простое вещество, чем исходное горючее тело) и горение изобразил так:

$$\text{Горючее тело} \rightarrow \text{земля} + \text{флогистон}$$

Можно представить и обратный процесс:

$$\text{Земля} + \text{флогистон} \rightarrow \text{горючее тело}$$

Табл. IV. Электронная модель молекулы воды.



Табл. V. Снежинки.

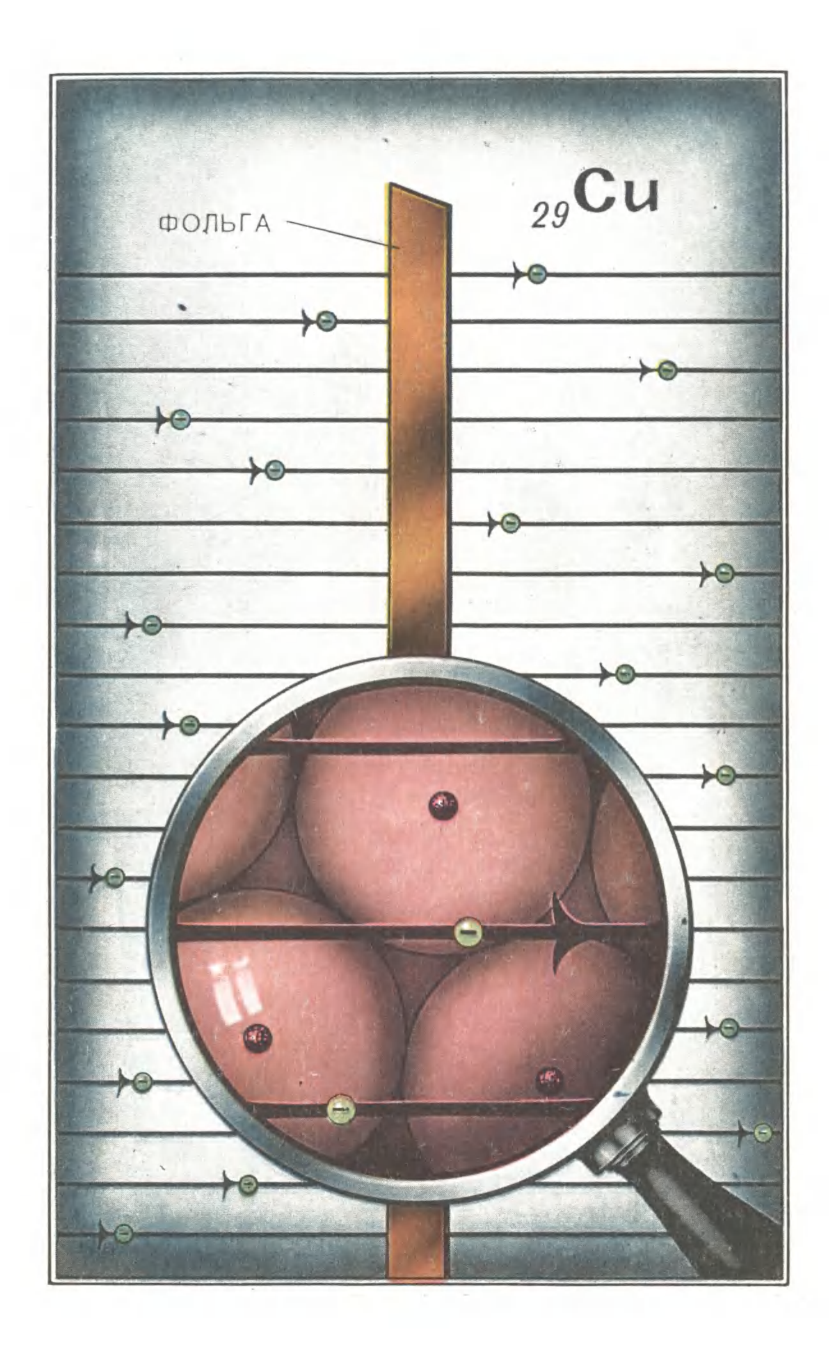


Табл. VI. Опыт Филиппа Ленарда.
Поток электронов легко пронизывает медную фольгу В воображаемую лупу с увеличением 10^{10} раз «видны» атомы Ленарда В центрах атомов находятся «динамиды».

При обжиге металлов из них улетучивался флогистон. Но если образовавшуюся «землю» снова насытить флогистоном (например, смешивая «землю» с углем, богатым флогистоном, и пережигая смесь), то можно снова получить металл! Для доказательства положений своей теории Г. Шталь поставил опыт по «синтезу серы» (согласно теории флогистона горючая сера была сложным веществом): он нейтрализовал серную кислоту поташом и прокаливал образовавшийся сульфат калия с углем. В результате получалась «серная печень», т. е. смесь сульфидов калия. Из раствора этой «серной печени» действием кислот он получал серу. Г. Шталь сделал вывод, что сера состоит из «кислой части» (т. е. серной кислоты) и «горючего начала» (флогистона), которое содержится в угле.

При всей своей ошибочности теория флогистона сыграла положительную роль в развитии химии. Прежде всего это была первая единая теория, включающая в себя объяснение процессов, считавшихся ранее разнородными и вызываемых несхожими причинами. «Флогистическое учение обобщило множество реакций (окисления) и это было уже очень важным шагом в науке», — говорил Д. И. Менделеев в своих лекциях[1]. Основываясь на ней, ученые XVIII в. сделали ряд важных открытий: были открыты газы — хлор, водород, кислород. Но параллельно накапливались новые факты, которые флогистонная теория не могла объяснить. Лишь в конце XVIII в. А. Лавуазье обнаружил, что процесс горения должен быть выражен иначе:

Горючее тело + кислород → окисел (земля флогистиков)

Так он открыл новую страницу в истории химии.

Но почти в течение ста лет теорию флогистона поддерживало большинство химиков, в том числе француз Этьен Франсуа Жоффруа (старший) — основоположник учения о химическом сродстве, немцы Фридрих Гоффман и Андреас Сигизмунд Маргграф, швед Торберн Бергман и др. Желание флогистиков определить флогистон количественно или выделить его в чистом виде привело к развитию качественного и количественного анализа (весового и объемного). Именно аналитические работы и вызвали кризис теории флогистона (см. стр. 100).

---

[1] Д. И. Менделеев. Избранные лекции по химии. М., «Высшая школа», 1968, стр. 60.

II. КАК ФОРМИРОВАЛИСЬ ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ

А. В. Ахутин

АТОМИСТИЧЕСКИЕ УЧЕНИЯ ДРЕВНОСТИ

(ГРЕЦИЯ И РИМ)

Крупнейший физик современности, один из творцов квантовой механики — Э. Шредингер в своей статье, озаглавленной «2400 лет квантовой теории» писал: «Современное атомистическое учение — всего лишь повторение теории Левкиппа и Демокрита. Из нее оно произошло и есть плоть от плоти ее»[1]. Можно было бы привести здесь еще множество высказываний математиков и физиков, биологов и химиков, естествоиспытателей и философов, в которых атомистическая гипотеза признается одной из важнейших в познании мира. На протяжении всей истории науки идея атомизма в той или другой форме возникала, развивалась, подвергалась решительной критике, но каждый раз заново рождалась в умах ученых. Все снова приходили к мысли о мельчайших кирпичиках (о дискретных элементах) вещества, с помощью которых можно было бы мысленно построить, а значит, и объяснить наблюдаемые явления, свойства и процессы окружающего нас мира. И поэтому опять и опять ученые, историки и философы указывали на Левкиппа, Демокрита, Эпикура, Лукреция, на атомистов древности, как на предшественников и предвестников Лапласа и Дальтона, Больцмана и Бора, Гейзенберга и Шредингера, о трудах которых вы узнаете из следующих глав этой книги.

Но мы должны быть осторожны. Это очень интересное единообразие научной мысли не должно скрывать от нас глубокого и принципиального различия в том, как мыслители и теоретики разных эпох понимали атом. Ведь даже в современной физике и химии, менее чем за 100 лет, понятие об атомах и об элементарных частицах испытало и продолжает испытывать столь решительные изменения, что общим для него осталось, может быть, только название.

---

[1] Цит. по кн.: А. Ф. Лосев. История античной эстетики (ранняя классика). М., «Высшая школа», 1963, стр. 439.

Тем более оригинальным и необычным для нас будет то, как понимали атом загадочные мудрецы древней Греции, которые впервые пришли к мысли о неделимых частицах вещей, не обладая никакими инструментами и приборами, кроме умного глаза и зоркого ума. Трудно понять ход их мыслей по двум причинам. Мы слишком мало знаем о них самих. Их сочинения не сохранились и известны только в пересказах и цитатах других более поздних писателей, которые, конечно, не всегда могли правильно понять древнюю и самобытную мысль. А с другой стороны, мы слишком много знаем о мире и о себе, нам трудно представить возможность иного взгляда на мир, чем тот, которому учат в школе.

Поэтому, прежде чем перейти к изложению учений древних атомистов, сделаем два предварительных замечания. Атомистическая теория древнегреческих философов не была случайной и счастливой догадкой гениальных фантазеров. Она была результатом строго логического и удивительно последовательного рассуждения. Поэтому, чтобы правильно понять основную идею античного атомизма, следует проследить ход мыслей, который приводит к ней, по возможности забыв на время все, что мы знаем об атомах. Эта теория не случайно была создана прежде всего философами. Речь в ней идет не о частных свойствах материи, а о первоначалах природы, об основных понятиях познания и о важнейших принципах жизни. Поэтому не надо удивляться тому, что древний атомист строит весь мир — от процесса рождения самого мира до процесса рождения ребенка, от астрономических явлений до событий общественной и частной жизни — с помощью одних и тех же атомов.

Итак, какой же общий источник и общий ход мыслей, свойственный древнему атомизму вообще? Что такое та природа, которую понять стремились античные мыслители? Что они прежде всего видели в ней? Огромное море и разбросанные в нем острова греческого архипелага; земля, омываемая этим морем, орошаемая дождями и размываемая ливнями; земля, плодоносящая и кормящая. Травы, деревья, животные, растущие и живущие на этой земле. Ветры, бури, пожары, облака и тучи, солнце, пылающее днем, и светила ночи, движущиеся по небу. Это природа очень многообразная, живая. Это мир бесконечного количества форм, запахов, цветов, размеров, мир постоянно движущийся, текучий. В нем непрерывно что-то рождается и растет, что-то вянет и гибнет. Он живет своей самостоятельной, не зависящей от человека жизнью. Наоборот, человек должен суметь устроить свою жизнь в зависимости от жизни природы. Он должен научиться у нее, т. е. приспособиться к ритму природной жизни. Человек замечает, что окружающая природа непрерывно изменяется: смена времен года, восходы и заходы солнца, регулярность дождей, засух, ветров, изменение теплоты и влажности воздуха и земли. Он видит природу как множество изменяющегося и движущегося, но каждый раз повторяющегося все снова и снова. Природа, замечает он, — это

что-то одно, это единый органический мир, в котором действуют неизменные законы. Каковы эти законы?

Облака и дождь, деревья и звери, люди и камни — все, что сегодня есть, а завтра исчезает, погибает, разрушается, — это еще не та природа, которая вечна и неуничтожима. Что же такое природа? Именно этот вопрос и был основным для первых древнегреческих философов. Надо было найти единое, неизменное и неуничтожимое в многообразии изменчивого, возникающего и уничтожающего.

Задача была трудной и едва ли окончательно разрешимой. Действительно, мы ведь вместе с первыми философами наталкиваемся здесь на непреодолимую, на первый взгляд, трудность. Положим, что мы нашли и мысленно увидели эту вечную, неуничтожимую и неизменную природу. Но как же нам теперь перейти к той природе, которую мы все видим и в которой непрерывно происходит рождение и умирание, движение и изменение, т. е. как же нам использовать нашу находку для объяснения видимого многообразия?

Атомизм как раз и был одной из попыток преодолеть эту трудность и решить задачу. Вещь (так думали атомисты), во-первых, не исчезает сразу, а постепенно истирается, расходуется, разлагается; во-вторых, никогда не уничтожается до конца или, как они выражались, «не разрушается в ничто». В противном случае она должна была бы и возникнуть из ничего, а это немыслимое чудо, непонятное строгому разуму. Так возникает мысль о мельчайших, неуничтожимых частицах, составляющих любую вещь, причем вещи могут образовываться из них и снова рассыпаться в атомную пыль, которая и есть то неизменное в природе, что скрыто за бесконечными переменами, которые человек непосредственно наблюдает.

Слово «атом» в переводе с древнегреческого языка означает неделимый (по-латыни индивидуум). Смысл такого названия можно понять из рассуждения древних атомистов. Предположим, что мы делим некое тело пополам и затем еще раз пополам и так далее. Деление можно было бы продолжать до бесконечности. В результате мы должны прийти к точке, не имеющей размеров (к чему-то бестелесному), но тогда уже нельзя будет составить из этих точек разрушенное тело. Это значит, что реальное деление тела приводит в конце концов к мельчайшим и далее уже не делимым (хотя в воображении можно продолжать деление и дальше) элементам, обладающим признаками тела (т. е. до атомов).

Но в чем же для древнегреческого мыслителя заключался основной признак бытия, вещественного, телесного? Ведь тела обладают разными качествами и свойствами — цветом, запахом, вкусом и др. Какой же признак определяет вещь в отличие от других вещей и в отличие от того, что вовсе нельзя признать существующим. Для всей греческой философии таким признаком была форма вещи. Именно благодаря тому, что вещь обладает определенной формой, мы отличаем ее от других вещей, узнаем среди них и говорим о ней, как о чем-то существующем. Дать понятие о какой-нибудь

вещи для древнего грека означало часто только представить ее геометрически правильный образец. Поэтому реальная сложная форма вещей понималась ими как совокупность простых геометрических форм (треугольников, трапеций, пирамид, конусов, шариков и т. д.), соединенных друг с другом по определенным правилам.

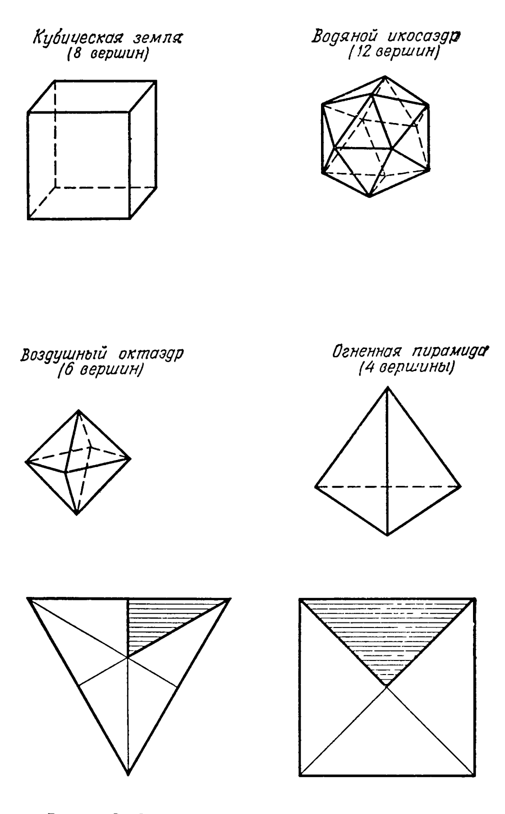


Рис. 15. Вид платоновских атомов.

Значит, делаем мы простое заключение, и мельчайшие элементы вещей, коль скоро они составляют телесную сущность вещи, должны быть вместе с тем элементами форм (т. е. простейшими геометрическими формами), из которых можно сложить нужную форму любой вещи. И это очень существенно именно для античного атомизма. Атомы Левкиппа и Демокрита — это прежде всего простейшие телесные геометрические формы. Именно благодаря этому вещи, которые складываются из атомов, хотя и изменчивы, но каждый раз четко оформлены и индивидуальны. Вот как об этом пишет известный советский историк В. П. Зубов: «Чертами, отличающими сами атомы друг от друга, являются форма и величина. И форма, и величина эти неизменны: атом не способен претерпевать какие бы то ни было изменения. Из обоих этих отличий главным для Демокрита несомненно являлась форма: она придает каждому атому его индивидуальность, свое «лицо», свой «лик»[1]. Понятие формы по-новому освещает неделимость атома. Как человеческое лицо, которое можно, конечно, мысленно разделить на части, перестает быть чем-либо при его реальном разделении, также неизменна для каждого атома его форма.

Предложенное атомистами решение основной философской задачи сводилось к следующему. Все существующее (многообразное

---

[1] В. П. Зубов. Развитие атомистических представлений до начала XIX в. М., «Наука», 1965, стр. 13.

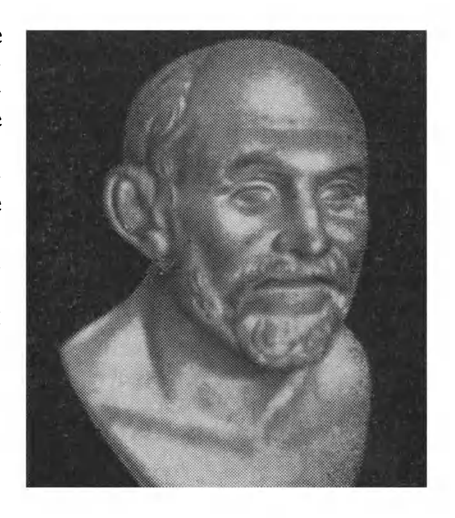
и изменчивое) понимали так, как если бы оно было построено из двух основных составляющих: из неуничтожимых, неразрушимых, неделимых кусочков — атомов и из противоположного (того, что позволяет атомам двигаться, рассыпаться, перестраиваться, т. е. начала разрушения и уничтожения) — пустот. Абсолютно плотное, твердое, геометрически оформленное (абсолютно непустое) в сочетании с противоположностью (с абсолютно проницаемым, податливым, бесформенным и невещественным — пустотой) способно построить изменчивую вещь, которая и существует, и вместе с тем может быть уничтожена или порождена заново.

Атомы движутся в пустоте не потому, что между ними действуют какие-либо силы (античный атомизм совершенно не пользовался понятием силы), а потому, что место атома в пустоте ничем не определено. Движение атомов принималось часто также просто в качестве третьего начала, необходимого, чтобы дать атомам возможность сплетаться и рассеиваться, образуя мир подвижных и изменчивых вещей.

Уже из этого предварительного описания мы видим, насколько атомы в представлении древних греков отличны от того, что видела в атомах наука относительно недавних времен и что вкладывает в понятие атома или элементарной частицы наука нашего времени. Для науки XVIII в. атомы — это одинаковые, однородные, точечные массы, движущиеся по законам механики. Современные понятия «химические свойства», «реакционная способность» не могли существовать в системе греческого атомизма. Теория строения или структуры вещества, на которой основывается современная физическая химия, не имеет ничего общего с античным пониманием формы, а представление о «химической связи» навсегда осталось бы непонятным греческому ученому. Итак, атомы — формы, вечно движущиеся в бесконечной пустоте, — это общая основа всего античного атомизма.

Творцами первой атомистической теории в древней Греции считают философов Левкиппа (начало V в. до н. э.) и Демокрита (около 460—370 гг. до н. э.) — уроженца фракийского порта Абдеры. Демокрит развил это учение и распространил на все области знаний. Для многих древнегреческих философов Демокрит был образцом ученого, теоретика, исследователя, который предпочитал бескорыстное искание истины всем жизненным благам. Его жизнь известна нам из многочисленных рассказов и легенд. В одной из этих легенд говорится, что философ ослепил себя, чтобы его мысленное внимание, созерцание движения невидимых атомов не отвлекалось впечатлениями внешнего мира. Демокрит очень много путешествовал, приобретал знания по разнообразным предметам, проводил исследования в геометрии, медицине, астрономии и грамматике. Свое сочинение «Великий Диакосмос» он завершил в 420 г. до н. э. Здесь излагались основы атомистического учения в связи с теориями происхождения мира и земли. Демокрит принял три основных постулата (атомы, пустота и движение) как начала,

которые объясняли физические явления. Согласно Демокриту, нельзя уже дальше спрашивать, почему это так, а не иначе. Мы должны принять эти начала, как в геометрии принимаем некоторые недоказуемые аксиомы, чтобы иметь возможность затем выводить из них многочисленные теоремы.



Демокрит (460—370 гг. до н. э.).

«Начало вселенной — атомы и пустота... — Так передает нам учение Демокрита один из поздних греческих писателей. —И ничто не возникает из небытия, не разрушается в небытие. И атомы бесчисленны по разнообразию величин и по множеству; носятся же они во вселенной, кружась в вихре, и таким образом рождается все сложное: огонь, вода, воздух, земля»[1]. Римский писатель Цицерон рассказывает, что демокритовы «атомы», «т. е. неделимые вследствие твердости тела, носятся в бесконечном пустом пространстве, в котором вовсе нет ни верха, ни низа, ни середины, ни конца, ни края, причем атомы в пустом пространстве носятся таким образом, что вследствие столкновений они сцепляются между собой, из чего возникает все то, что есть и что ощущается. Это движение атомов должно мыслить не имеющим начала, но существующим вечно»[2].

Это учение должно было в конечном счете дать схему, с помощью которой легко объяснять все, что происходит в мире. Но для этого следовало исключить из движения атомов всякую неопределенность и случайность. Иначе нельзя будет вывести (объяснить) то или иное явление из движений атомов. Демокрит считал, что хотя движение атомов хаотично, однако в этом хаосе есть только одна причина изменения движения атома: столкновение его с другим атомом. И если бы можно было проследить путь атома и знать все движения, которые получаются в результате таких столкновений, тогда легко предсказать все, что произойдет в мире. Поэтому в мире не может быть ничего случайного, и мы можем проследить необходимую обусловленность любого самого «невероятного» происшествия. Так, когда некий житель города Абдеры погиб от того,

[1] Цит. по кн.: Материалисты древней Греции. Собрание текстов Гераклита, Демокрита и Эпикура. М., Госполитиздат, 1955, стр. 62, фр. № 12.

[2] См.: «Материалисты древней Греции». М., Госполитиздат, 1955, стр. 768, фр. № 32.

что пролетавший в это время орел уронил ему на голову черепаху, Демокрит отрицал случайность этого события. Он говорил, что было необходимым именно в этот момент выйти из дому обреченному человеку, именно в такую-то минуту орлу почувствовать голод и отправиться за добычей, было необходимо, далее, что солнце, клонящееся к закату, осветило лысину прохожего и отблеск ее попал в глаза пролетавшему орлу, который принял лысину за камень и бросил черепаху, чтобы разбить ее панцирь[1].

Эта система объясняла любое событие, которое могло произойти в мире. Поэтому Демокрит говорит, что он «предпочел бы найти одно причинное объяснение, нежели приобрести себе персидский престол»[2]. Слепой рок, не преследующий никаких своих целей, но и не знающий ничего о человеческих целях, управляет миром. Именно это всегда и смущало позднейших мыслителей, и мы увидим дальше, как обходят этот вывод другие атомисты.

Подобно тому как видимые случайности есть результат и проявление невидимой необходимости, многообразие чувственных впечатлений может быть, согласно Демокриту, объяснено на основе учения о сочетании атомов. Дело в том, что атом сам по себе не тепел и не холоден, он бесцветен и безвкусен Вкус, запах, звук зависят от форм и расположения атомов, они являются результатом взаимодействия атомов, исходящих из вещи, и атомов человеческого тела. Ученик Аристотеля Теофраст рассказывает: «Демокрит, приписывая форму каждому вкусу, считает сладкий вкус круглым и имеющим большую величину, кислый же — имеющим большую форму, шероховатым, многоугольным и некруглым. Острый вкус — соответственно его названию — острый по форме составляющих его атомов, угловатый, согнутый, узкий и некруглый. Едкий вкус — круглый, тонкий угловатый и кривой. Соленый вкус — угловатый, большой, согнутый и равнобедренный. Горький же — круглый, гладкий, имеющий кривизну, малый по величине. Жирный же — узкий, круглый и малый»[3].

Именно особенности форм атомов в многообразных сочетаниях приводят к многообразию качеств. Маленькие, круглые, легкоподвижные атомы огня всюду проникают, все разделяют разрывают (и тем самым причиняют жгучую боль человеческому телу). Большие, тяжелые и угловатые атомы земли малоподвижны, плотны и легко слипаются в один комок. Атомы вообще могут быть кривыми, якореобразными, крючковатыми, вогнутыми, выпуклыми и т. д.

Помимо своей формы, атомы, согласно Демокриту, различаются еще двумя важными особенностями: положением или поворотом, как, например, буквы Е и Ш (буква Ш получается из Е поворо-

---

[1] См.: «Материалисты древней Греции». М., Госполитиздат, 1955, стр 68, фр № 32

[2] Там же, стр 70, фр. № 38

[3] А. О. Маковельский. Древнегреческие атомисты.. Баку, Изд-во Академии наук Азерб. ССР, 1946, стр. 287, фр. № 280.

том на 90°), и порядком или взаиморасположением, как, например, АВ и ВА[1]. Фигура, положение и порядок — три основных источника разнообразных форм предметов, которые могут получаться при сочетании атомов в сложные структуры реальных тел. Сравнение атомов с буквами, а образование множества реальных тел из атомов — со слаганием слов и текстов (например, трагедия или комедия) из небольшого количества неделимых букв, — это очень точное, глубокое и понятное сравнение, оно часто приводится атомистами для пояснения их основной идеи. Лучше всего говорит об этом в своей поэме «О природе вещей» римский атомист Лукреций:

Та́к и в наших стихах, постоянно, как можешь заметить,
Множество слов состоит из множества букв однородных
Но и стихи, и слова, как ты непременно признаешь,
Разнятся между собой и по смыслу, и также по звуку
Видишь, как буквы сильны лишь одним изменением порядка.
Что же до первоначал, то они еще больше имеют
Средств, чтоб из них возникали различные вещи[2]

Так с помощью атомов-букв Демокрит пытается читать книгу природы. Если атомов много и они расположены плотно, возникает тяжелое и плотное тело, редко расположенные атомы создают легкое и мягкое тело. Разрежение атомов воспринимается как потепление, наоборот, сгущение — как охлаждение.

Демокрит принимает четыре основных простых цвета: белый, черный, красный и зеленый, сочетанием которых можно получить любой другой цвет и оттенок. Поскольку каждому простому цвету соответствуют однородные атомы, анализ цветового состава тела мог бы быть использован как способ анализа атомистического состава тела — наподобие нашего спектрального анализа.

Однажды образовавшиеся тела, например, Солнце, Луна, Земля могут существовать довольно долгое время и действовать друг на друга. Так, от сочетания солнечной теплоты, земной влаги и ила началось, если верить Демокриту, брожение и гниение, в результате которого образовались первые растения, а затем также и живые организмы.

Имеется несколько свидетельств, говорящих о том, что Демокрит думал объяснить с помощью атомистической гипотезы не только жизнь, но также и душу, и ум, и даже самих богов, которые мыслились им как наиболее общие, наиболее стойкие и наиболее прекрасные скопления атомов.

Так возникает первая картина мира на основе атомистического учения, картина вечно подвижной узорчатой ткани событий и явлений, складывающейся и причудливо изменяющейся в бесконечном кружении, сплетении, сочетании и разъединении абсолютно твер-

---

[1] См.: «Материалисты древней Греции». М., Госполитиздат, 1955, стр. 55, фр. № 1.

[2] Лукреций. О природе вещей. Серия «Классики науки», т. I. М., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 53.

дых и неизменных, геометрически правильных телец. Картина, напоминающая бесконечные узоры снежинок, мелькание пылинок в солнечном луче, как об этом рассказывает Лукреций:

Вот посмотри: всякий раз, когда солнечный луч проникает
В наши жилища и мрак прорезает своими лучами,
Множество маленьких тел в пустоте, ты увидишь, мелькая
Мечутся взад и вперед в лучистом сиянии света;
Будто бы в вечной борьбе они бьются в сраженьях и битвах,
В схватки бросаются вдруг по отрядам, не зная покоя
Или сходясь, или врозь беспрерывно опять разлетаясь.
Можешь из этого ты уяснить себе, как неустанно
Первоначала вещей в пустоте необъятной мятутся.
Так о великих вещах помогают составить понятье
Малые вещи, пути намечая для их постиженья[1].

Впрочем, это уже нечто большее, чем только поэтический образ. Эта картина по своему физическому механизму представляет собой, как мы знаем, то, что называют картиной броуновского движения, и с помощью очень похожего опыта доказывали реальность атомов в XIX в. Поразительно, что сущность опыта была ясна уже и Лукрецию:

Знай же: идет от начала всеобщее это блужденье.
Первоначала вещей сначала движутся сами,
Следом за ними тела из мельчайшего их сочетанья,
Близкие, как бы сказать, по силам к началам первичным,
Скрыто от них получая толчки, начинают стремиться,
Сами к движенью затем понуждая тела покрупнее,
Так, исходя от начал, движение мало-помалу
Наших касается чувств и становится видимым также
Нам и в пылинках оно, что движутся в солнечном свете,
Хоть незаметны толчки, от которых оно происходит[2].

Хотя у самого Демокрита мы не находим такого понимания, однако картину движения пылинок в солнечном луче он также приводит.

Вы помните, что для Демокрита очень важен один момент в понимании атома, а именно атом есть тельце с идеальной геометрической формой. Этот момент сближает учение Демокрита с философией величайшего мыслителя классической античности Платона. Есть даже свидетельство, что Демокрит прямо называл свои атомы «идеями», а понятие «идеи» — основное во всей философии Платона (разумеется, ни в коем случае нельзя подставлять наше понимание идеи на место платоновского). Греческое слово «идеа» или во многом совпадающее с ним — «эйдос» — в переводе на русский язык означает не что иное, как «вид», «форма», «образ» или точнее «образец». Идея, по Платону, — это идеальный, образцовый вид предмета, исполненный математически точного совершенства, это то, что мы можем видеть, хотя и в воображении, и что мы можем мыслить только как вид, форму.

---

[1] Лукреций. О природе вещей. Серия «Классики науки», т. I. М., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 79—81.

[2] Там же, стр. 81.

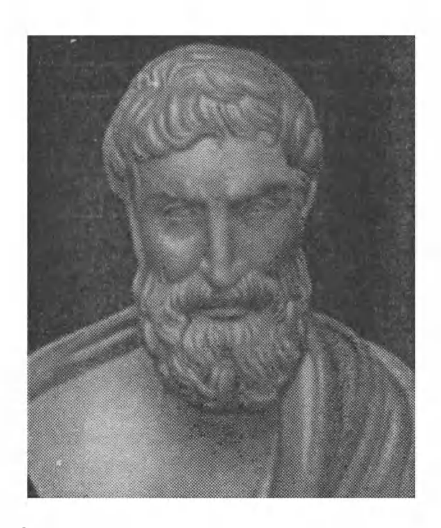
В одном из самых трудных для понимания, но и самых знаменитых своих произведений, в диалоге-докладе «Тимей» Платон развивает своеобразное атомистическое учение. Наиболее существенное отличие от Демокрита состоит в том, что в качестве первоатомов Платон принимает не объемные тела, как у Демокрита, а плоскости — треугольники. Существует, согласно Платону, два вида элементарных треугольников: прямоугольный равнобедренный и прямоугольный с катетом, равным половине гипотенузы (см. рис. 15). Четыре равнобедренных треугольника, сложенные в квадрат, дают как бы сложный атом. Из квадратов, как из граней, можно сложить куб, мельчайшую частицу первой основной стихии — земли. Шесть других прямоугольников, сложенных в равносторонний треугольник, образуют грань, из которой можно построить три правильных многогранника: тетраэдр (4 грани), октаэдр (8 граней) и икосаэдр (20 граней), которые соответственно являются мельчайшими элементами трех других основных стихий — огня, воздуха и воды[1].

Из этого очень легко получить количественные соотношения превращения одной стихии в другую. Более того, Платон устанавливает даже нечто подобное современным законам физико-химического равновесия (равновесия, которое при данных условиях устанавливается, например, между паром и водой). Он утверждает, что огонь будет превращаться в другие стихии, когда небольшое его количество находится в подавляющем количестве воздуха или воды. Если же огня много, то его острые тетраэдрические частицы разрушают и дробят кругловатые икосаэдры воды или октаэдры воздуха и из образовавшихся элементарных треугольников образуются по преимуществу пирамидки огня.

Разные виды «огня» (пламя, свет, тление), разные виды «воды» (все текучее и плавкое) и разные виды «воздуха» Платон объясняет разной величиной элементарных треугольников и соответственно разной величиной сложных атомов, из которых состоит та или иная стихия. Важно при этом еще учитывать и помнить, что все эти, по существу, геометрические построения у Платона связаны строжайшими числовыми соотношениями и пропорциями. В этом оказывается глубокая связь атомистического учения с древнейшим учением античной мысли, основателем которого считают Пифагора и которое состоит в том, что весь мир управляется числом и состоит из геометрических элементов.

---

[1] Платон принимает здесь традиционное учение античной натурфилософии о первостихиях, т. е. о первовеществах, из которых посредством сгущения или разрежения, охлаждения или нагревания образуются все другие вещества. Первые философы принимали какую-либо одну стихию: Фалес — воду, Анаксимен — воздух, Гераклит — огонь. Философ начала V в. до нашей эры Эмпедокл учил, что есть четыре первовещества-стихии: вода, воздух, огонь и земля. Они являются носителями четырех основных качеств: влажности, сухости, теплоты и холода. В «Тимее» Платон приписывает стихии особое атомистическое строение, в чем он, безусловно, совершенно оригинален.



Эпикур (341—270 гг. до н. э.).

Почти через сто лет после Демокрита атомистика возрождается как бы заново в трудах крупнейшего древнегреческого философа Эпикура (341—270 гг. до н. э.). Центр внимания философской мысли решительно перемещается к этому времени из области исследования природы в область этики, психологии, человеческой жизни. И это существенно сказывается на содержании даже физических теорий. Древнегреческие мыслители вообще не так сильно разделяли физические и этические учения, как это делаем мы. Но если для ранних мыслителей учение о природе было главным, то для философов поздней античности вопросы человеческого существования становятся ведущими. Если мы не учтем это тонкое обстоятельство, мы не сможем понять изменений, которые внес Эпикур в первоначальный атомизм Демокрита.

Главное, что не по душе Эпикуру в демокритовском учении, — это слепая и бессмысленная необходимость, которая должна подавлять и порабощать человеческую волю. «Кто может быть выше человека—спрашивает Эпикур в письме к Менекею—смеющегося над судьбой, которую некоторые вводят как владычицу всего»? Напротив, возражает Эпикур, хотя нечто и происходит в силу необходимости, но другое — случайно, а кое-что зависит от нас. По его мнению, «лучше было бы следовать мифу о богах, чем быть рабом судьбы физиков (естествоиспытателей)»[1].

В противоположность Демокриту, который считал, что имеется бесконечное разнообразие в формах атомов, Эпикур полагает, что «... в каждой форме подобные атомы безграничны по числу, а различие форм в них не совсем безгранично, но только необъятно»[2]. То разнообразие в движениях, которое Демокрит приписывает различию форм, Эпикур относит к другому качеству атомов — весу, и только со времени Эпикура вес[3], который, как вы знаете,

---

[1] «Материалисты древней Греции». М., Госполитиздат, 1955, стр. 212.

[2] Там же, стр. 183.

[3] В этой статье, как и в некоторых других статьях настоящего сборника, употребляются принятые в описываемое время термины «атомный вес», «молекулярный вес», «грамм-молекула» и т. д., которые близки по смыслу применяемым в настоящее время выражениям «атомная масса», «молекулярная масса», «моль». Это сделано для того, чтобы, не «осовременивая» историю, показать становление основных теорий и законов современной химии.

имеет решающее значение в современном атомном учении, стал неотъемлемой характеристикой атомов. «Атомы, — пишет он в письме к Геродоту, — не обладают никакими свойствами предметов, доступных чувственному восприятию, кроме формы, веса и величины и всех тѐх свойств, которые по необходимости соединены с формой»[1]. Кроме того, в отличие от Демокрита, который, по-видимому, допускал любую величину атомов, Эпикур считает, что атомы имеют малую величину, поскольку не может существовать видимый атом.

В результате таких изменений, внесенных Эпикуром в атомистическое учение, изменяется и важнейшая часть атомистической теории — учение о движении, что, пожалуй, и составляет самое главное новшество эпикуровского атомизма. Согласно Эпикуру, возможны три рода движений атомов, в противоположность утверждению Демокрита об абсолютно хаотическом движении в силу одних только столкновений. Помимо столкновений, которые, по Эпикуру, являются причиной движений атомов вбок и вверх, существует общее движение атомов вниз по параллельным линиям под действием собственного веса. Это движение в пустоте происходит с равной скоростью («движение с быстротою мысли»)[2]. Однако эти два рода движения друг с другом прямо не связаны. Действительно, откуда возникнут столкновения атомов, если все они движутся по параллельным линиям? Несколько свидетельств современников и комментаторов Эпикура говорят о том, что он принимал еще и третий род движений — самопроизвольное отклонение атома от прямолинейного движения, в силу чего и возникает возможность столкновения с соседними атомами. Об этом рассказывает нам Цицерон: «Эпикур придумал, как избежать сквозной необходимости (от Демокрита, стало быть, это ускользнуло): он утверждает, будто атом, несущийся по прямой линии вниз вследствие своего веса и тяжести, немного отклоняется от прямой. Только при допущении отклонения атомов можно, по его словам, спасти свободу воли». Последователь Эпикура Диоген из Эноанды пишет: «Если же кто-нибудь воспользуется учением Демокрита и станет утверждать, что у атомов нет никакого свободного движения и что движение происходит вследствие столкновения атомов друг с другом, почему и получается впечатлéние, что все движется по необходимости, то мы скажем ему: разве ты не знаешь, кто бы ты ни был, что атомам присуще и некоторое свободное движение, которого не открывал Демокрит, но обнаружил Эпикур, именно — отклонение, как он это доказал, исходя из явлений?»[3].

Древнегреческий атомизм всегда производил на философов и ученых — положительное или отрицательное — неизменно силь-

---

[1] «Материалисты древней Греции». М., Госполитиздат, 1955, стр. 186.
[2] Там же, стр. 189.
[3] Цит. по кн.: Лукреций. О природе вещей. Серия «Классики науки», т. II. М., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 126—127.

ное впечатление. Однако большей частью он был известен не столько благодаря разбросанным там и сям отрывкам и фрагментам греческих философов, сколько благодаря великолепному произведению римского поэта и ученого Тита Лукреция Кара, жившего в середине первого века до н. э. Основываясь главным образом на учении Эпикура, Лукреций подробно и достаточно глубоко изложил в шести книгах своей поэмы «О природе вещей» учение о мире и человеке, последовательно выводя все из свойств атомов и их движений.

Лукреций очень удачно использует старинный образ, связываемый с атомом, образ семечка, семени, из которого вырастает растение, животное и (значит) любая природная вещь. Сумма атомов — это полный набор неуничтожаемых семян всех вещей:

Из ничего, словом, должно признать ничего не родится,
Ибо все вещи должны иметь семена, из которых
Выйти могли бы они и пробиться на воздух прозрачный.

Лукреций полностью принимает учение Эпикура о произвольном отклонении атомов. Исходная потребность Эпикура обосновать возможность самовольного поступка выражена Лукрецием со всей ясностью. Если бы все определялось только непрерывной цепочкой причин и следствий (спрашивает он):

Как и откуда, скажи, появилась свободная воля,
Что позволяет идти, куда каждого манит желанье,
И допускает менять направленье не в месте известном
И не в положенный срок, а согласно ума побужденью?
... Чтоб ум не по внутренней только
Необходимости все совершал и чтоб вынужден не был
Только сносить и терпеть и перед ней побежденный склониться,
Легкое служит к тому первичных начал отклоненье,
И не в положенный срок и на месте, дотоль неизвестном [1].

Любопытно заметить, что из телесных признаков для Лукреция оказывается наиболее существенным непроницаемость, плотность, ощутимость (осязаемость):

... То, что является признаком тела,
Противодействовать и не пускать ...[2]

Признак формы, структуры, важнейший признак тела в древнем атомизме отходит здесь на второй план. Атом неделим не потому, что он есть элементарная форма, а потому, что он прост, абсолютно плотен и абсолютно тверд — ведь в нем по определению нет пустот (вся пустота как бы выделена наружу, в окружение атома), т. е. нет щелей и трещин, по которым его можно было бы расщепить.

Надо очень хорошо понимать, что пустота для Лукреция и для античных атомистов вообще — это не просто пространство, не

---

[1] Лукреций. О природе вещей. Серия «Классики науки», т. I. М., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 87—89.
[2] Там же, стр. 27.

пустое вместилище для частиц материи. Пустота и атом не могут существовать друг без друга так же, как, например, северный и южный полюса в магните. Без пустоты, разделяющей атомы, не могло бы возникнуть никакое реально наблюдаемое тело, без вечных и неуничтожимых атомов все тела давным-давно бы распались и растаяли в пустоте.

Видимый мир во всем постоянстве его естественной жизни представляется Лукрецию стихийным образованием. Мир стал таким в результате длительного процесса эволюции и приобрел относительно устойчивые формы.

От бесконечных времен постоянным толчкам подвергаясь,
Всякие виды пройдя сочетаний и разных движений,
В расположенья они, наконец, попадают, из коих
Вся совокупность вещей получилась в теперешнем виде
И, приведенная раз в состояние нужных движений,
Много бесчисленных лет сохраняется так ...[1]

Так как Лукреций считал, что разнообразие форм атомов не безгранично, они должны слагаться в некоторое определенное число вещей и процессов. Поэтому космическая туча атомов, каждый раз вновь и вновь повторяет одни и те же формы, полный набор которых исчерпывает все, что может произойти в мире. Сами по себе атомы обладают только абсолютной плотностью, весом и фигурой, но для человеческого глаза, слуха, вкуса, осязания и обоняния их разнообразные сочетания (т. е. различные части и формы этой космической тучи) производят впечатления желтого и теплого солнца, блестящих звезд, зеленой и пахучей листвы деревьев, их стволов и корней, пожирающих друг друга животных и мирно пасущихся стад, черной и плотной земли. В ней скрыты почти все виды атомов-семян, потому что она все порождает и кормит, — короче говоря, весь цветной и звучащий, пахнущий и осязаемый, обладающий сладостью и горечью мир.

И никогда не была материи масса плотнее
Сжатой, ни больших в себе не имела она промежутков.
Ибо ничто не приходит в нее и ничто не уходит
А потому и теперь пребывают все в том же движеньи
Вечно зачатков тела, в каковом пребывали и раньше,
Тем же порядком и впредь продолжать они двигаться будут.
То, что доселе всегда рождалось, то будет рождаться
В тех же условиях, и жить, и расти постоянно, и крупнуть
Столько, сколько кому суждено по законам природы.
Силе нельзя никакой нарушить вещей совокупность,
Ибо и нет ничего, куда из вселенной могла бы
Скрыться материи часть и откуда внезапно вломиться
Новая сила могла б во вселенную, сделать иною
Всю природу вещей и расстроить порядок движений[2].

---

[1] Лукреций. О природе вещей. Серия «Классики науки», т. I. М., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 65.

[2] Там же.

Н. А. Фигуровский

МИХАИЛ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛОМОНОСОВ (1711—1765)

Научная и просветительская деятельность великого русского ученого Михаила Васильевича Ломоносова оставила глубокие следы в истории нашей Родины.

От М. В. Ломоносова началось в России развитие естественных, технических и общественных наук. Великий русский поэт А. С. Пушкин написал о М. В. Ломоносове: «Соединяя необыкновенную силу воли с необыкновенною силою понятия, Ломоносов обнял все отрасли просвещения. Жажда науки была сильнейшей страстью сей души, наполненной страстей. Историк, ритор, механик, химик, минералог, художник, стихотворец — он все испытал и все проник...»[1].

История М. В. Ломоносова — ярчайший пример беззаветного служения своему народу, неутомимой и разносторонней деятельности для блага родины. Выходец из простой крестьянской среды, М. В. Ломоносов должен был преодолеть тысячи препятствий и преград на пути в науку и в борьбе за насаждение и развитие научных исследований в нашей стране. В условиях самодержавно-дворянского строя в России того времени, он был одинок в своих высоких стремлениях и не получал поддержки даже от своих коллег по Академии наук. Он мог лишь мечтать о том далеком времени, когда на его родной земле «произойдут бесчисленные Ломоносовы».

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ М. В. ЛОМОНОСОВА

Михаил Васильевич Ломоносов родился 8 (19 — нового стиля) ноября 1711 г. в деревне Мишанинской (Денисовке) недалеко от г. Холмогоры Архангельской области. Отец его — Василий Дорофеевич—был крестьянином-помором и, помимо сельского хозяйства, занимался морским промыслом в Белом море и Ледовитом океане. Юношей Ломоносов вместе с отцом каждую весну уходил в море на небольшом судне на промысел трески и палтуса. Мать Ломоносова — Елена Ивановна — рано умерла.

Грамоте М. В. Ломоносов научился рано и в десятилетнем возрасте свободно читал церковнославянские книги. В то время в России было очень мало книг светского содержания. Лишь случайно в руки любознательного мальчика попали две книги, сыгравшие особую роль в его образовании. Это были: «Арифметика, сиречь наука числительная» Леонтия Магницкого и «Словенская грамматика» Мелентия Смотрицкого. М. В. Ломоносов впоследствии называл эти книги «вратами своей учености».

---

[1] А. С. Пушкин. т. VII. М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 28.



М. В. Ломоносов (1711—1765).

Самообразование давалось ему нелегко. Его мачеха неодобрительно относилась к его занятиям. Будучи академиком, М. В. Ломоносов вспоминал: «... имеючи отца, хотя по натуре доброго человека, однако в крайнем невежестве воспитанного и злую завистливую мачеху, которая всячески старалась произвести гнев в отце моем, представляя, что я всегда сижу попусту за книгами. Для того многократно я принужден был читать и учиться, чему возможно было, в уединенных пустых местах и терпеть стужу и голод, пока я ушел в Спасские школы»[1].

От бывалых людей М. В. Ломоносов узнал, что более широкое образование можно получить лишь в Москве или Петербурге, причем сначала надо изучить латинский язык, на котором в те времена писались все ученые сочинения. Дома латыни научиться было не у кого, и после раздумья М. В. Ломоносов решил отправиться в Москву.

9 декабря 1730 г., тайком от отца, он ушел из дома и навсегда покинул родные места. Более трех недель шел он за рыбным обозом, пока его взору не открылась древняя русская столица. Судьба ему благоприятствовала, и вскоре после прихода в Москву он был принят учеником Славяно-греко-латинской академии, обычно именовавшейся в народе «Спасские школы».

С большим старанием М. В. Ломоносов принялся за учебу. Уже через полгода он был переведен во второй класс, а к концу первого года обучения — в третий класс. Скоро он вполне овладел латинским, а также и древнегреческим языками. Свободное время он проводил в библиотеке за чтением рукописных русских летописей и латинских книг философского и исторического содержания. Жил он во время обучения в Спасских школах впроголодь: «Имея один алтын (т. е. 3 копейки) в день жалованья, — писал он впоследствии, — нельзя было иметь на пропитание в день больше как на денежку хлеба и на денежку квасу, прочее — на бумагу, на обувь и на другие нужды. Таким образом, жил я пять лет и наук не оставил»[2].

В 1735 г. М. В. Ломоносов перешел в последний класс академии. Оканчивающие академию шли в попы и перед М. В. Ломоносовым возникла такая же перспектива. Но судьба и здесь неожиданно его выручила. В Спасские школы пришло предписание — откомандировать в Петербург 20 наиболее способных учеников, которых намечалось подготовить в Академию наук к научной деятельности. М. В. Ломоносов был одним из самых способных учеников, и в январе 1737 г. он оказался уже в Петербурге в Академии наук.

М. В. Ломоносову, однако, не пришлось слушать лекции академических ученых. Как раз в это время Академия наук снаряжала экспедицию в Сибирь для поисков металлических руд и для изуче-

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. X М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 481—482.

[2] Там же, стр. 479.

ния природы. Главным специалистом в экспедиции предполагалось назначить химика, знающего горное дело, металлургию и минералогию. Но такого человека в России в то время не оказалось. Пришлось обращаться в Германию к известному ученому химику и металлургу горному советнику Ф. Генкелю, жившему в городе Фрейберге. На запрос академии Ф. Генкель ответил, что и в Германии такого специалиста найти трудно, и предложил командировать к нему в Фрейберг нескольких русских молодых людей для соответствующего обучения с тем, чтобы затем их послать в экспедицию. Академия наук согласилась с этим предложением, и было решено командировать в Германию трех академических учеников (Густава Райзера, Дмитрия Виноградова и Михайла Ломоносова), но прежде дать им общее образование в Марбургском университете и лишь после этого направить в Фрейберг к Генкелю.

Осенью 1736 г. молодые люди отправились морем в Германию и через полтора месяца прибыли в Марбург к назначенному Академией наук их руководителю, известному философу и физику Христиану Вольфу. Занятия в Марбургском университете проходили успешно. Молодые люди быстро овладели немецким языком и основами математических и физических наук. Через два года М. В. Ломоносов и его товарищи представили в Петербург «пробные работы» — сочинения, по которым можно судить, что изучавшиеся в Марбурге науки были ими хорошо усвоены.

Но не обошлось без осложнений. Академия наук задерживала деньги на содержание и обучение студентов. Более года они были принуждены жить «в долг». Лишь в 1739 г. деньги наконец поступили и долги можно было оплатить. Намеченный курс обучения в Марбурге был закончен, и студенты переехали в Фрейберг к Генкелю для дальнейших занятий.

Вновь начались напряженные занятия в химической лаборатории и на рудниках. М. В. Ломоносов явно выделялся своими способностями и знаниями среди своих товарищей. Он тщательно проштудировал почти все известные в то время сочинения по химии и металлургии на различных языках. Первые месяцы обучения прошли нормально. Но вскоре между студентами и их руководителем Ф. Генкелем начались трения.

После одного из столкновений с Генкелем М. В. Ломоносов решил от него уйти. Он отправился пешком в Лейпциг в надежде разыскать там русского посланника, путешествовавшего тогда по Германии. Однако М. В. Ломоносов не застал дипломата в Лейпциге и следом за ним стал переходить из города в город, пережив по дороге множество приключений. Он побывал даже в Голландии и хотел вместе с земляками-купцами вернуться на родину. Но знавшие его отца купцы не советовали ему возвращаться домой без разрешения. М. В. Ломоносов вернулся в Марбург и жил здесь у знакомых. Здесь он женился. Только в 1741 г. он получил наконец «ордер» о немедленном возвращении в Петербург и необходимые на дорогу деньги. 8 июня 1741 г. он прибыл в Петербург.

В Академии наук М. В. Ломоносов был принят хорошо, однако не получил никакого назначения, оставаясь на положении студента. На первых порах ему было поручено под наблюдением академика привести в порядок большую минералогическую коллекцию академии и составить ее каталог. М. В. Ломоносов успешно выполнил это, и через несколько лет каталог минералов был опубликован. Зимой 1741 г. М. В. Ломоносов стал адъюнктом (старшим научным сотрудником) физического класса Академии наук. Он приступил к работе, сделал несколько химических анализов с помощью простейших приспособлений. Одновременно он написал несколько диссертаций по теоретическим и прикладным проблемам, в их числе весьма интересную, но не законченную работу: «Элементы математической химии». В это же время ученый начал писать книгу «Первые основания металлургии, или рудных дел», которая была завершена и опубликована несколько лет спустя. Кроме этого, М. В. Ломоносов начал работать над «Руководством к риторике в пользу любителей сладкоречия».

Особенно плодотворными для научно-исследовательской деятельности М. В. Ломоносова в области химии и физики были 1744—1745 гг. Именно тогда были написаны замечательные диссертации «О нечувствительных частицах» (т. е. не ощутимых органами чувств), «О действии химических растворителей», «О металлическом блеске» и др. Тогда же М. В. Ломоносов перевел с латинского языка на русский «Экспериментальную физику» своего маргбургского учителя Христиана Вольфа. Кроме того, М. В. Ломоносов в это же время сделал первый набросок своей знаменитой диссертации «Размышления о причине тепла и холода», которая была окончательно отредактирована в 1747 г. и через несколько лет опубликована на латинском языке.

Все эти большей частью теоретические диссертации представляют огромный историко-научный интерес. Однако, создавая их, ученый ясно представлял себе, что без хорошо оборудованной химической лаборатории он не в состоянии проверить и подтвердить некоторые свои важнейшие выводы. Поэтому он неоднократно и настоятельно просил Академию наук о выделении средств на постройку лаборатории. В течение нескольких лет эти просьбы оставались безуспешными, так как М. В. Ломоносов был всего лишь адъюнктом, а не профессором.

Всесильный управитель Академии наук в то время И. Д. Шумахер противился продвижению М. В. Ломоносова. В 1745 г. Собрание Академии наук признало, что оно нисколько не сомневается в учености и способностях М. В. Ломоносова и что он вполне достоин профессорского звания, что в то время было равно званию академика. Однако И. Д. Шумахер тайком от академиков, направил диссертации М. В. Ломоносова на отзыв знаменитому математику, академику Леонарду Эйлеру, жившему в то время в Берлине, в надежде получить отрицательный отзыв. Но неожиданно для И. Д. Шумахера Л. Эйлер прислал блестящий отзыв: «Все

сии сочинения не токмо хороши, но и превосходны, ибо они изъясняют физические и химические материи самые нужные и трудные, кои совсем неизвестны. ...Я должен отдать справедливость г. Ломоносову, что он одарен самым счастливым остроумием для объяснения явлений физических и химических. Желать надобно, чтобы все прочие академии были в состоянии показать такие изобретения, которые показал г. Ломоносов»[1].

М. В. Ломоносов, наконец, был избран академическим собранием профессором химии, т. е. сделался действительным членом Академии наук. Перед ним открылись широкие перспективы научной деятельности. В 1748 г. ему удалось в конце концов добиться отпуска средств на постройку химической лаборатории. Здание лаборатории было заложено 3 августа 1748 г., а весной следующего года лаборатория уже вошла в строй.

Начиная работу в этом первом в России научно-экспериментальном учреждении, М. В. Ломоносов хорошо понимал, что намечавшиеся им ранее исследования теоретического характера не будут ни поняты, ни оценены по существу ни правительством, ни сенатом и даже большинством членов Академии наук. Поэтому первые свои работы в лаборатории он посвятил способам получения некоторых минеральных красок, ввозившихся в те времена в Россию из-за границы. Одновременно М. В. Ломоносов занялся разработкой рецептур окрашенных в различные цвета стекол (смальт) с целью создания мозаичных картин. Эти работы, потребовавшие от него больших усилий, пошли успешно, и идея ученого создать грандиозный памятник Петру I в Петропавловском соборе, который должен был включать шесть огромных мозаичных картин, была поддержана властями.

И все же, несмотря на большой успех М. В. Ломоносова в его химических исследованиях, в решении ряда задач большого экономического значения для России, при царском дворе его прежде всего считали поэтом и историком. При каждом торжественном празднике, когда устраивались иллюминации, фейерверки и т. д., особенно в дни рождения императрицы, от М. В. Ломоносова требовали сочинения надписей в стихах, од, адресов. Он должен был, кроме того, участвовать в редактировании различных изданий, правке переводов с иностранных языков, в сочинении служебных инструкций, наказов, описаний и других различных документов. Академия наук в свою очередь требовала выступлений М. В. Ломоносова с речами на ежегодных торжественных собраниях. М. В. Ломоносов был прекрасным оратором, слог его речей и сочинений был образцом для того времени. Некоторые из произнесенных им торжественных речей представляют собой образцы ораторского искусства XVIII в., в частности произнесенное им в 1751 г. «Слово о пользе химии» — патетический панегирик любимой науке (см. стр. 77).

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. X. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 573.

Начиная с пятидесятых годов занятия М. В. Ломоносова становятся исключительно разнообразными. Он продолжает еще напряженную работу в химической лаборатории как над рецептурами цветных стекол для мозаичных картин, так и над некоторыми теоретическими вопросами химии. С 1752 г. он читает курс «Физической химии» и руководит практическими занятиями трех студентов Академического университета. Вместе с тем круг его обязанностей в других областях научной, служебной и общественной деятельности быстро расширяется. Уже в 1752 г. М. В. Ломоносов убеждается, что в очень небольшой химической лаборатории невозможно получить в короткие сроки достаточное количество цветных стекол для изготовления задуманных им огромных мозаичных картин. В 1753 г. он приступает к постройке стекольной фабрики в деревне Усть-Рудицы бывшего Копорского уезда.

Все эти разнообразные дела сильно отвлекали ученого от его химических занятий. Еще в начале 1750-х годов он сблизился с И. И. Шуваловым, одним из приближенных царицы, изображавшим из себя мецената — покровителя науки. В 1752 г. специально для И. И. Шувалова он написал стихотворение «Письмо о пользе стекла». В одном из его писем И. И. Шувалову в это время можно прочесть следующее: «... уповаю, что и мне позволено будет в день несколько часов времени, что бы их вместо бильярду употребить на физические и химические опыты, которые мне не токмо отменою материи (т. е. переменою занятий. — *Н. Ф.*) вместо забавы, но и движением вместо лекарства служить имеют и сверх того пользу и честь отечеству, конечно, принести могут едва меньше ли первой»[1].

Несмотря на необходимость «раздваиваться» в своих занятиях, М. В. Ломоносов продолжал еще вести различные естественнонаучные исследования. Вместе со своим другом, академиком Георгом Вильгельмом Рихманом, он увлекся исследованиями атмосферного электричества. Во время этих опытов 26 июня 1753 г. Рихман погиб от молнии. Сам М. В. Ломоносов, также подвергавшийся опасности, после смерти Рихмана произнес на торжественном собрании Академии наук «Слово о явлениях воздушных, от электрической силы происходящих». Л. Эйлер писал по поводу этого «Слова»: «Сочинение г. Ломоносова... я прочел с величайшим удовольствием».

В 1754 г. М. В. Ломоносов разработал проект учреждения Московского университета и требовал от И. И. Шувалова, чтобы первый в России университет был организован по образцу лучших университетов Европы. Московский университет, с честью носящий имя своего великого основателя, был учрежден 12 января 1755 г.

Во второй половине пятидесятых годов М. В. Ломоносов принужден был в значительной мере переключаться на работы в об-

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. X. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 475.

ласти общественных наук. В 1755 г. вышла «Российская грамматика Михайла Ломоносова». Он выступил также с другими сочинениями литературного жанра, написал две трагедии, несколько стихотворений, в том числе «Гимн бороде», высмеивая духовенство и его ханжество. С 1757 г. М. В. Ломоносов был привлечен к управлению деятельностью Академии наук и взял на себя также руководство Академической гимназией. В конце 50-х годов он заведовал географическим департаментом Академии наук, организовал сбор карт областей, планов городов, желая создать генеральную карту России. В эти годы М. В. Ломоносов выдвинул и обосновал идею о морском пути вдоль северных берегов Азии.

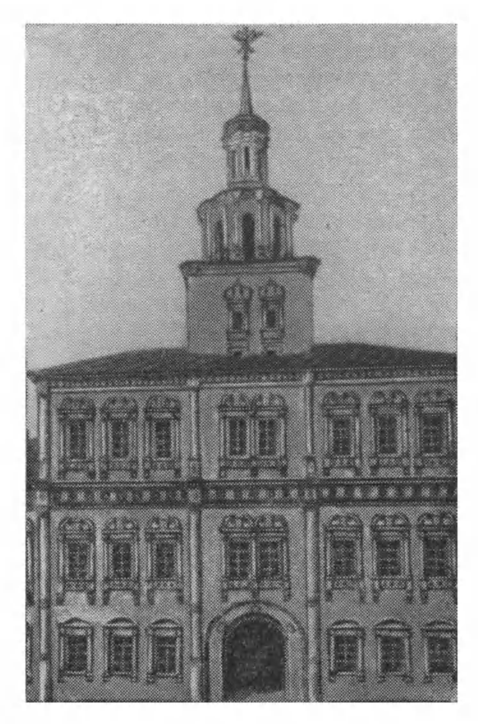


Рис. 16. Первое здание Московского университета в XVIII в. (на месте современного Исторического музея).

Авторитет М. В. Ломоносова как ученого в эти годы был весьма высок в образованном русском обществе. В 1757 г. вышло «Собрание разных сочинений в стихах и прозе господина коллежского советника и профессора Михайла Ломоносова». В эти же годы М. В. Ломоносовым была написана «Древняя российская история», которую напечатали только после смерти ученого.

В конце 50-х годов М. В. Ломоносов начал работу над большой мозаичной картиной «Полтавская баталия». Поднимаясь по парадной лестнице старинного здания Академии наук в Ленинграде, посетитель с удивлением и восторгом разглядывает это творение М. В. Ломоносова — огромную картину, в центре которой на фоне Полтавской битвы изображен на коне Петр I в окружении своих сподвижников.

Напряженная разносторонняя деятельность М. В. Ломоносова привела к ухудшению его здоровья. Но последние годы жизни ученого были также насыщены разнообразными научными занятиями. В 1760 г. он выступил с речью на торжественном собрании Академии наук: «Рассуждение о твердости и жидкости тел». 26 мая 1761 г. он наблюдал прохождение Венеры через диск Солнца и

предсказал наличие атмосферы на Венере. В это же время М. В. Ломоносов написал большой доклад в сенат с предложением организовать горно-геологическую разведку в стране, настоял на объявлении Академией наук конкурса на разработку наилучших способов обогащения руд и выплавки металлов, составил несколько докладных записок в правительство и Академию наук. М. В Ломоносов хотел провести в жизнь мероприятия, направленные на борьбу с повальными болезнями. Особенно резко он выступал против религиозных предрассудков, оказывающих вредное влияние на здоровье народных масс. Многие сочинения М. В. Ломоносова, в том числе и естественнонаучные, получили известность не только в России, но и за рубежом. Как выдающегося ученого, его избрали членом Стокгольмской и Болонской Академий наук.

В последние годы жизни М. В. Ломоносов был тяжело болен и работал урывками. 4 апреля 1765 г. он скончался.

Оставшиеся после него бумаги долгое время были недоступными для ученых. Исследование архива Ломоносова началось лишь спустя почти 100 лет после его смерти филологами и историками, которые мало интересовались естественнонаучными произведениями. Часть бумаг М. В. Ломоносова долгое время оставалась у его родственников и в настоящее время утрачена. Академическое полное собрание сочинений М. В. Ломоносова в десяти томах было издано только в годы Советской власти (1950—1957).

ТРУДЫ М. В. ЛОМОНОСОВА ПО ХИМИИ И ПО ФИЗИКЕ

Научная, литературная и общественно-просветительская деятельность М. В. Ломоносова продолжалась всего лишь немногим более 20 лет. Но за эти годы великий ученый выполнил титаническую работу в самых разнообразных областях. М. В. Ломоносов был энциклопедистом, или, как тогда говорили, «полигистором».

Однако при постоянной занятости важными делами у М. В. Ломоносова была любимая область занятий — исследования в области химии и физики. С первых шагов своей самостоятельной деятельности он обнаружил вполне сложившееся научно-материалистическое миропонимание. Уже в научной работе «Заметки по физике» (1741—1743) М. В. Ломоносов сформулировал основные положения своего восприятия мира. Он противник догматических, неподвижных основ науки и сторонник опытного исследования: «Один опыт, — пишет он, — я ставлю выше, чем тысячу мнений, рожденных только воображением. Но считаю необходимым сообразовать опыт с нуждами физики»[1].

Основой научного мировоззрения М. В. Ломоносова была «корпускулярная философия». Еще за несколько веков до н. э. гречес-

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн собр соч., т. I. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 125.

кие философы Левкипп и Демокрит провозгласили, что все тела состоят из малых неделимых частиц — атомов. С тех пор атомистика сделалась основой материалистического миропонимания.

Возрождение атомистики относится к XVII в. Она предстает перед нами в учениях философов Гассенди, Декарта, Бойля и других под названием «корпускулярной теории» (*корпускула* — уменьшительное от латинского слова «корпус» — тело). М. В. Ломоносов был убежденным сторонником корпускулярных представлений: «Если бы я захотел читать, — писал он, — не зная букв, это было бы бессмыслицей. Точно так же, если бы я захотел судить о явлениях природы, не имея никакого представления о началах вещей, это было бы такой же бессмыслицей»[1].

Свои взгляды на корпускулярное строение веществ М. В. Ломоносов изложил в нескольких диссертациях. В отличие от своих предшественников, он развивает собственную полную корпускулярную теорию и не ограничивается лишь натурфилософской картиной строения веществ (т. е. простым провозглашением, что тела состоят из корпускул), а пытается на основе корпускулярной теории объяснять химические процессы и явления. При этом М. В. Ломоносов принимает положение, что частички, составляющие тела, находятся в беспрерывном молекулярном движении. И наконец, примечательно, что М. В. Ломоносов с самого начала использовал как аксиому закон сохранения вещества и силы (движения).

Таким образом, в начале своей научной деятельности, М. В. Ломоносов разработал теоретические основы будущих диссертаций и экспериментальных исследований. В письме к Л. Эйлеру от 5 июля 1748 г. комплекс своих теоретических представлений М В. Ломоносов назвал «системой корпускулярной философии»[2].

Используя эту систему, М. В. Ломоносов начал исследования горения (дефлогистации), поставил ряд важнейших опытов по кальцинации металлов (кальцинация — обжиг металла на воздухе с превращением его в окисел, или, как ранее говорили, в известь, от латинского «калькс» — известь) и по растворению металлов в кислотах. Результаты этих исследований изложены в нескольких диссертациях, например: «О действии химических растворителей вообще», «О светлости металлов» и «Размышления о причине теплоты и холода».

В химическом отношении все три диссертации представляют собой не что иное, как атаку на теорию флогистона. Во-первых, он подвергает резкой критике все учение о «невесомых жидкостях» (флюидах), и особенно о тепловой жидкости и «огненной материи». С другой стороны, допуская возможность существования флогистона (никем еще не опровергнутого), М. В. Ломоносов исследует

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. I. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 145.

[2] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. X М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957, стр 439, 451.

свойства металлов, выясняет причину их блеска и пытается путем кальцинации и растворения металлов в кислотах выделить свободный «материальный» флогистон из металлов.

В классической диссертации «Размышления о причине теплоты и холода» ученый на основе «системы корпускулярной философии» подвергает сомнению взгляды знаменитого английского физика и химика Роберта Бойля (1627—1691), который считал, что огонь («огненная материя») является причиной увеличения массы металлов при обжиге их на воздухе.

Критикуя выводы Р. Бойля об «огненной материи» и ее свойстве «материализоваться» и увеличивать массу обжигаемых металлов, М. В. Ломоносов пишет: «Почти все опыты его (Бойля. — *Н. Ф.*) над увеличением веса при действии огня сводятся к тому, что весом обладают либо части пламени, сожигающего тело, либо части воздуха, во время обжигания, проходящего над прокаливаемым телом»[1]. Впоследствии М. В. Ломоносов еще раз экспериментально проверил опыты Р. Бойля. В своем отчете о занятиях за 1756 г. он писал: «...деланы опыты в заплавленных накрепко стеклянных сосудах, чтобы исследовать, прибывает ли вес металла от чистого жару: оными опытами нашлось, что славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере»[2].

М. В. Ломоносов впервые в истории отчетливо формулирует доказательство существования температуры абсолютного нуля и объясняет с помощью молекулярного движения явление теплоты. Основываясь на законе сохранения движения, он делает важное заключение о невозможности передачи теплоты от менее нагретого тела к более нагретому: «Холодное тело В, погруженное в тело А, очевидно, не может воспринять большую степень теплоты, чем какую имеет А», — пишет он. Он доказывает далее, что интенсивность теплового движения частиц может быть сколь угодно высокой. «Наоборот, — пишет он, — то же самое движение может настолько уменьшиться, что тело достигнет наконец состояния совершенного покоя, и никакое дальнейшее уменьшение движения невозможно. Следовательно, по необходимости, должна существовать наибольшая и последняя степень холода, которая должна состоять в полном прекращении вращательного движения частиц»[3]. Но М. В. Ломоносов не имел возможности противопоставить теории флогистона другую теорию горения. Он не мог знать еще о существовании антипода флогистона — кислорода, открытого лишь 30 лет спустя. Однако ученый выяснял причины блеска (светлости) металлов и изучал процессы, при которых этот блеск пропадает (обжиг,

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. II. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 47.

[2] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. X. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 392.

[3] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. II. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 47.

растворение металлов в кислотах). Результаты этих исследований изложены в его двух рассмотренных уже нами диссертациях. М. В. Ломоносов выступает в них как химик-пневматик за 20 с лишним лет до наступления эпохи пневматической химии (исследование газов Дж. Пристли, К. Шееле, Г. Кавендишем, А. Лавуазье и другими учеными). Изучая превращения меди, железа и других металлов при действии кислот, М. В. Ломоносов обнаруживает выделение газов, собирает их в бычий пузырь (точно так же, как впоследствии это делали Дж. Пристли и К. Шееле) и исследует их физические свойства. После множества опытов М. В. Ломоносов получил действием соляной кислоты на железо газ, который по происхождению и свойствам (легкости и горючести) напоминал флогистон. «При растворении какого-нибудь неблагородного металла, — писал он, — особенно железа в кислотных спиртах (т. е. в кислотах — *Н. Ф.*) из отверстия склянки вырывается горючий пар, который представляет собой не что иное, как флогистон»[1].

Более чем через двадцать лет (уже после смерти М. В. Ломоносова) этот опыт был поставлен английским химиком Г. Кавендишем, не знавшим о работах великого русского ученого. Исследования Г. Кавендиша (он пришел к тем же самым выводам, что и М. В. Ломоносов о флогистоне — водороде) произвели сенсацию среди ученых. Работа же М. В. Ломоносова осталась незамеченной. Очевидно, слишком рано им были высказаны взгляды, для признания которых еще не наступило время.

Диссертации М. В. Ломоносова о растворимости и металлическом блеске важны и в другом отношении. В них впервые в истории науки рассмотрен механизм растворения металлов в кислотах, а также солей в воде и установлено различие обоих процессов. М. В. Ломоносову принадлежат заслуги в области экспериментальной химии. Он проделал огромную работу по анализу руд и минералов, по разработке рецептур минеральных красок, цветных стекол и т. д. В своей лаборатории ученый прочитал первый курс физической химии, оставив нам конспекты лекций и отдельные главы не написанного до конца учебника. М. В. Ломоносов был страстным пропагандистом химии. В своем знаменитом произведении «Слово о пользе химии» он высказал замечательные мысли о значении химии и задачах химиков-исследователей.

Конечно, не менее широка и значительна вторая сторона деятельности М. В. Ломоносова ученого — его труды в области языка, поэзии, литературы, истории, географии и других общественных наук. М. В. Ломоносов был и крупнейшим организатором. Результаты его трудов — славный Московский университет. Недаром А. С. Пушкин писал о нем: «Ломоносов был великий человек... Он создал первый университет. Он, лучше сказать, сам был первым нашим университетом».

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. I. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 399.



Рис. 17. Памятник М. В. Ломоносову у нового здания Московского университета на Ленинских Горах.

Но только в годы Советской власти потомки великого ученого в полной мере оценили все величие деятельности этого гиганта мысли, самобытного русского ученого-просветителя. Сотни школ, библиотек и других учреждений страны и прежде всего Московский государственный университет носят имя Ломоносова. Его необъятный гений, горячая любовь и преданность родине и своему народу, его непримиримость ко всем реакционерам и мракобесам, ко всем «недругам русской науки» и просвещения являются для нас вдохновляющим примером в нашей работе на благо Родины. Советская наука стала знаменем подлинного прогресса, осуществления самых смелых мечтаний человеческого разума. Краеугольные камни нашей отечественной науки были заложены великим М. В. Ломоносовым. Вот почему нам, далеким потомкам М. В. Ломоносова, дорого и близко его имя, его славные дела и дерзновенные мечтания.

М. В. Ломоносов

СЛОВО О ПОЛЬЗЕ ХИМИИ В ПУБЛИЧНОМ СОБРАНИИ ИМПЕРАТОРСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК СЕНТЯБРЯ 6 ДНЯ 1751 ГОДА, ГОВОРЕННОЕ МИХАЙЛОМ ЛОМОНОСОВЫМ[1]

Учением приобретенные познания разделяются на науки и художества. Науки подают ясное о вещах понятие и открывают потаенные действий и свойств причины; художества к приумножению человеческой пользы оные употребляют... Науки художествам путь показывают; художества происхождение наук ускоряют. Обои общею пользою согласно служат. В обоих сих коль велико и коль необходимо есть употребление Химии, ясно показывает исследование. Натуры и многие в жизни человеческой преполезные художества...

Натуральные вещи рассматривая, двоякого рода свойства в них находим. Одно ясно и подробно понимаем; другие хотя ясно в уме представляем, однако подробно изобразить не можем. Первого рода суть величина; вид, движение и положение целой вещи; второго цвет, вкус, запах, лекарственныя силы и протчия. Первыя через Геометрию точно размерить и через Механику определить можно; при других такой подробности просто употребить нельзя; для того, что первая в телах видимых и осязаемых, другие в тончайших и от чувств наших удаленных частицах свое основание имеют. Но к точному и подробному познанию какой-нибудь вещи должно знать части, которыя оную составляют. Ибо как можем рас-

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. II. М—Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 345—369

Рис. 18. Аппаратура для пробирного анализа.

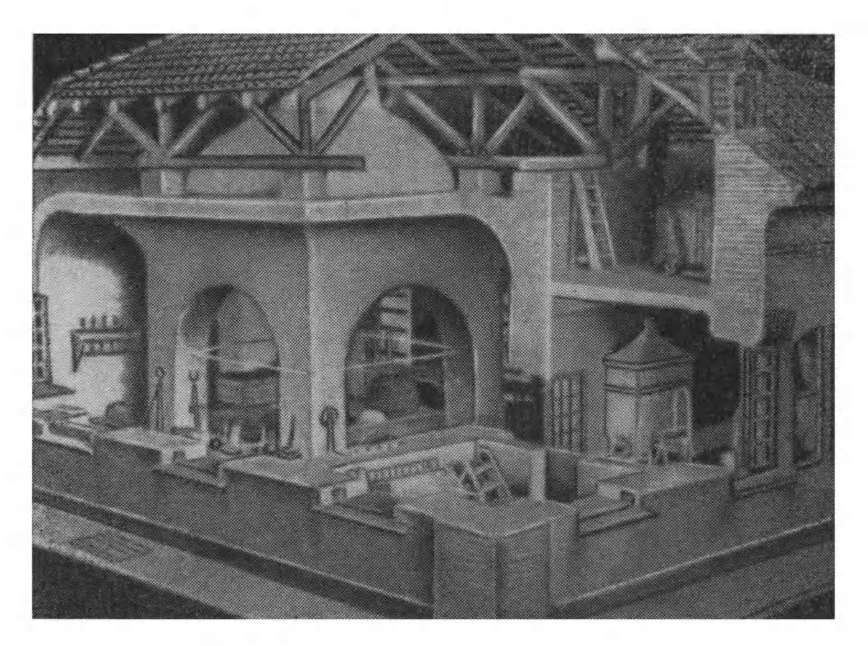


Рис. 19. Макет химической лаборатории, построенной по проекту М В. Ломоносова.

суждать о теле человеческом, не зная ни сложения костей и составов для его укрепления, ни союза, ни положения мышцей для движения, ни распростертия нервов для чувствования, ни расположения внутренностей для приуготовления питательных соков, ни протяжения жил для обращения крови, ни протчих органов сего чуднаго строения? Равным образом и вышепоказанных второго рода качеств подробного понятия иметь невозможно, не исследовав самых малейших и неразделимых частиц, от коих они происходят и которых познание толь нужно есть испытателям Натуры, как сами оные частицы к составлению тел необходимо потребны. И хотя в нынешние веки изобретенные микроскопы силу зрения нашего так увеличили, что в едва видимой пылинке, весьма многие части ясно распознать можно; однако сии полезные инструменты служат только к исследованию органических частей, каковы суть весьма тонкие и невидимые простым глазом пузырьки и трубочки, составляющия твердыя части животных и растущих вещей; а тех частиц, из которых состоят смешанные материя, особливо зрению представить не могут... И посему познание оных только через Химию доходить должно.

Здесь вижу я, скажете, что Химия показывает только материи, из которых состоят смешанныя тела, а не каждую их частицу особливо. На сие отвечаю, что подлинно по сие время острое исследователей око толь дальче во внутренности тел не могло проникнуть. Но ежели когда-нибудь сие таинство откроется, то подлинно Химия тому первая предводительница будет; первая откроет завесу внутреннейшего сего святилища натуры. Математики по некоторым известным количествам неизвестных дознаются. Для того известныя с неизвестными слагают, вычитают, умножают, разделяют, уравнивают, превращают, переносят, переменяют и, наконец, искомое находят. По сему примеру рассуждая о бесчисленных и многообразных переменах, которыя смешением и разделением разных материй Химия представляет, должно разумом достигать потаенного безмерною малостию виду, меры, движения и положения первоначальных частиц, смешанныя тела составляющих...

Равным образом прекрасныя Натуры рачительный любитель, желая испытать толь глубоко сокровенное состояние первоначальных частиц, тела составляющих, должен высматривать все оных свойства и перемены, а особливо те, которыя показывает ближайшая ея служительница и наперсница, и в самые внутренние чертоги вход имеющая Химия: и когда она разделенныя и рассеянныя частицы из растворов в твердыя части соединяет и показывает разныя в них фигуры; выспрашивать у осторожной и догадливой Геометрии: когда твердыя тела на жидкие, жидкия на твердыя переменяет и разных родов материи разделяет и соединяет; советовать с точною и замысловатою Механикою, и когда через слитие жидких материй разные цветы производить; выведовать через проницательную Оптику. Таким образом, когда Химия пребогатыя госпожи своея потаенныя сокровища разбирает, любопытный и неусыпный

Натуры рачитель оныя через Геометрию вымеривать, через Механику развешивать и через Оптику высматривать станет; то весьма вероятно, что она желаемых тайностей достигнет.

Здесь уповаю еще вопросить желаете; чего ради по сие время исследователи естественных вещей в сем деле столько не успели? На сие ответствую, что к сему требуется весьма искусной Химик и глубокой Математик в одном человеке. Химик требуется не такой, который только из одного чтения книг понял сию науку; но который собственным искусством в ней прилежно упражнялся: и не такой напротив того, который хотя великое множество опытов делал; однако больше желанием великаго и скоро приобретаемого богатства поощряясь, спешил к одному только исполнению своего желания, и ради того, последуя своим мечтаниям, презирал случившияся в трудах своих явления и перемены, служащия к истолкованию естественных тайн. Не такой требуется Математик, который только в трудных выкладках искусен, но который, в изобретениях и в доказательствах привыкнув к Математической строгости, в Натуре сокровенную правду точным и непоползновенным порядком вывесть умеет. Бесполезны тому очи, кто желает видеть внутренность вещи, лишаясь рук к отверстию оной. Бесполезны тому руки, кто к рассмотрению открытых вещей очей не имеет. Химия руками, Математика очами Физическими по справедливости назваться может. Но как обе в исследовании внутренних свойств телесных одна от другой необходимо помощи требуют, так, напротив того, умы человеческие нередко в разные пути отвлекают Химик, видя при всяком опыте разныя и часто нечаянные явления и произведения и приманиваясь тем к снисканию скорой пользы, Математику как бы только в некоторых тщетных размышлениях о точках и линиях упражняющемуся, смеется. Математик, напротив того, уверен о своих положениях ясными доказательствами, и через неоспоримыя и безпрерывныя следствия выведя неизвестныя количеств свойства, Химика, как бы одною только практикою отягощенного и между многими беспорядочными опытами заблуждающего, презирает; и приобыкнув к чистой бумаге и к светлым геометрическим инструментам, Химическим дымом и пеплом гнушается. И для того по сие время сии две общею пользою так соединенные сестры толь разномысленных сынов по большей части рождали. Сие есть причиною, что совершенное учение Химии с глубоким познанием Математики еще соединено не бывало. И хотя в нынешнем веку некоторые в обоих науках изрядные успехи показали, однако сие предприятие выше сил своих почитают: и для того не хотят в испытании помянутых частиц с твердым намерением и постоянным рачением потрудиться; а особливо когда приметили, что некоторые с немалою тратою труда своего и времени, пустыми замыслами и в одной голове родившимися привидениями Натуральную науку больше помрачили, нежели свету ей придали.

(«Физико-химические работы», 1923 г.)

Г. В. Быков

СМУТНОЕ ВРЕМЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

Путешествие в прошлое всегда увлекательно — интересует ли нас время, когда шла троянская война, или время, когда Колумб отправился на поиски Индии, или даже время, когда ученые люди не верили в существование атомов, а если и верили, то не могли, однако, сказать определенно, из скольких атомов водорода и кислорода состоит молекула воды.

ПУТЕШЕСТВИЕ В ПРОШЛОЕ БЕЗ МАШИНЫ ВРЕМЕНИ

В истории атомно-молекулярной теории это было смутное время, когда крупнейшие химики мира не могли прийти к соглашению относительно того, что теперь ясно как день каждому выпускнику средней школы. И мы совершим путешествие в те годы не на машине времени Герберта Уэллса и других фантастов, потому что проделать это очень просто — стоит только разложить перед собой учебники химии, изданные в наше время, на рубеже первой трети этого века, в самом его начале, на исходе третьей четверти XIX в. и в его середине. Этого достаточно. Если мы не вооружены специальными знаниями в области истории химии, дальше нам пути нет.

Путешествуя таким образом, сначала мы увидим на страницах учебников довольно знакомый «пейзаж». Затем к 20-м годам XX в. постепенно начнут исчезать электронные формулы сложных соединений, «электронное» объяснение химических реакций, затем исчезнут описания электронного строения, а вместе с ними исчезает и формулировка периодической зависимости свойств элементов от заряда ядра, вместо этого положение элемента в периодической системе ставится в зависимость от атомного веса и появляются явные и необъяснимые исключения из этого правила, а в самой таблице элементов нет ни трансурановых, ни других элементов, полученных искусственным путем. В начале XX в. вряд ли можно встретить в учебниках упоминание об электроне, хотя он уже открыт физиками.

Пойдем дальше — в XIX в. Постепенно из учебников исчезают формулы, показывающие пространственное строение молекул. В периодической системе появляются пустые клетки, вместо предсказанных Д. И. Менделеевым элементов. Но вскоре исчезает и сама таблица Менделеева — мы вступаем в эпоху, когда не был открыт еще периодический закон. Еще небольшой шаг к началу 60-х годов XIX в. и в учебниках не упоминаются структурные формулы—знакомый всем шестиугольник бензола и др.

И тем не менее пока мы еще легко могли ориентироваться в окружающем. И на каком бы своеобразном языке ни говорили

ученые, которых мы встретили во время путешествия, уже в XIX в. — создатель теории комплексных соединений швейцарец Альфред Вернер, изумительный по своим обширным работам в области органической химии, немецкий химик Эмиль Фишер, создатель стереохимии и один из крупнейших физико-химиков прошлого голландец Якоб Генрик Вант-Гофф или великие русские химики Дмитрий Иванович Менделеев и Александр Михайлович Бутлеров, — нам этот язык понятен. Но вдруг, как только из 60-х годов XIX в. мы перешли в 50-е, мы перестали что-либо понимать, и почти никто из встречных химиков не сможет нам помочь... И беда не в том, что они говорят на каком-то архаичном языке, который относится к современному языку так, как латынь римлян, например, к современному французскому, а в том, что они сами говорят на разных языках, сами химики не всегда понимают друг друга. В самом деле, одну и ту же окись одни химики представляют формулой как MeO, а другие — как MeO_2, эмпирическую формулу уксусной кислоты пишут четырьмя способами: $C_4H_4O_4$, $C_8H_8O_4$, $C_2H_4O_2$, $C_2H_4O_4$. И хотя одно из этих написаний правильное, но большинство химиков вовсе не ему отдает предпочтение.

Что же произошло на рубеже 50-х и 60-х годов XIX в.? Ответ очень простой: атомно-молекулярная теория достигла той степени развития, когда химики нашли путь надежного определения молекулярных и атомных весов и пришли к соглашению относительно правильного применения терминов «атом» и «молекула». Даже школьнику может показаться удивительным, что́ же здесь трудного, а между тем в 1860 г. был созван первый Международный конгресс химиков специально для обсуждения этих вопросов.

Но еще более удивительным представляется то, что правильный путь, на который химики вступили после 1860 г., был найден на 40 лет раньше, а именно в 1811 г. итальянским физиком А. Авогадро. Однако атомно-молекулярная теория претерпела удивительные злоключения, прежде чем взгляды Авогадро были приняты.

Лауреат Нобелевской премии, один из крупнейших химиков современности Лайнус Полинг в 1956 г. в связи со 100-летней годовщиной смерти А. Авогадро сказал: «Если бы идеи Авогадро были приняты в 1821 г. (дата появления третьей и самой пространной статьи Авогадро на эту тему.— *Г. Б.*), история химии, а также мировая история были бы, без сомнения, совсем иными»[1].

Проследим теперь за драматической историей атомно-молекулярной теории, последовательно выводя на сцену главных героев этой исторической хроники. Начало ее можно отнести к 1807 г., когда была опубликована впервые атомистическая гипотеза Дальтона, а конец — к 1860 г., первому Международному конгрессу химиков. Конечно, у этой исторической хроники должен быть еще

---

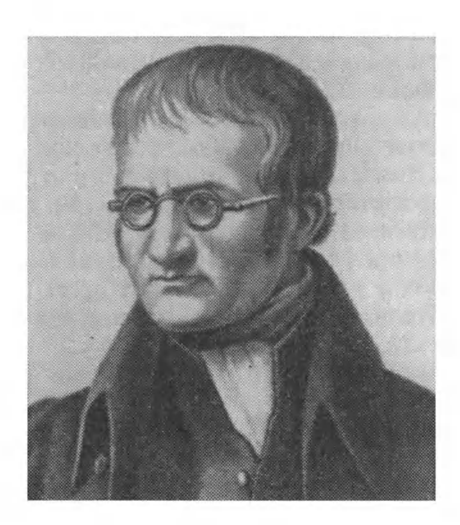
[1] L. Pauling. Amedeo Avogadro nel centenario delle morte. — "La solenne celebrazione di Avogadro in Campidoglio", Roma, 1955—1956, p. 176.

пролог, потому что, не говоря уже о древних атомистах, гипотеза о существовании атомов, а затем и молекул встречается у виднейшего представителя эпохи Возрождения Джордано Бруно (1548—1600), французского философа, физика и астронома Пьера Гассенди (1592—1655), у его современника, соотечественника, еще более знаменитого философа и физика Рене Декарта (1596—1650), у крупнейшего английского химика и физика Роберта Бойля (1627—1691) и его соотечественника великого физика Исаака Ньютона (1642—1727), у одного из самых разносторонних ученых XVIII в. Михаила Васильевича Ломоносова (1711—1765) и у многих других. Эту эстафету как бы принял скромный учитель математики в Манчестере Д. Дальтон.

АТОМИСТИКА ДАЛЬТОНА

Сын ткача, Джон Дальтон (1766—1844) в детстве проявил такие способности в изучении математики и физики, что уже в 12 лет смог заменить учителя в деревенской школе. На некоторое время он вынужден был бросить школу и работать батраком. Затем он переезжает в маленький английский городок Кендаль и в 15 лет избирает профессию учителя, усиленно занимаясь самообразованием. Д. Дальтон имел настолько блестящие способности и к тому же умел так хорошо распределять свое время, что за 12 лет пребывания в провинциальном городке он подготовился для самостоятельных научных исследований в области естественных наук, и в первую очередь физики. В 1793 г. в возрасте 27 лет Д. Дальтон переезжает в качестве учителя математики в крупный промышленный город Манчестер, один из английских центров научной и культурной жизни. Здесь он публикует работы по метеорологии и о дефекте зрения, которым он сам страдал и который впоследствии получил наименование «дальтонизм». Изучение метеорологических явлений привело его к исследованию газов, а размышления над природой газов — к открытию в 1801 г. закона парциальных давлений газов и к вопросу об относительном весе частиц газов.

Д. Дальтон был поклонником И. Ньютона и его атомистического учения, но по сравнению с И. Ньютоном и другими атомистами (своими предшественниками) он сделал огромный шаг вперед, превратив атомистику в количественную науку, а именно приписав атомам различных химических элементов различный вес. Для того чтобы вычислить их вес, Д. Дальтон должен был перейти из области физики в область химии, потому что к этому времени уже имелись химические анализы состава водяного пара, аммиака, двуокиси углерода и некоторых других газов. Но так как способы анализа были тогда слишком несовершенны, Д. Дальтон сам принимается за исследования химического состава и плотности газообразных химических соединений и в 1805 г. впервые публикует свои данные об относительных весах атомов различных элементов и химических



Д. Дальтон (1766—1844).

соединений «сложных атомов» (молекул). В 1808 г. в книге «Новая система химической философии» (часть 1-я) Д. Дальтон излагает основы разработанной им химической атомистики, в том числе описывает способы определения атомных и молекулярных весов, приводит таблицу атомных весов и предлагает наглядное обозначение состава химических соединений.

Так как у Д. Дальтона не было никаких оснований для того, чтобы правильно судить о числе атомов различных элементов в молекулах соединений, он сделал самое простое предположение: если два данных элемента A и B образуют между собой одно соединение, тогда оно имеет состав AB, если два данных элемента образуют между собой два соединения, то одно из них имеет состав AB, а второе AB_2 или A_2B и т. д. Таким образом, согласно Д. Дальтону, состав воды должен быть выражен формулой HO (вместо H_2O; о существовании перекиси водорода Д. Дальтон не имел представления), аммиака HN (вместо H_3N), окиси азота NO (правильно), ангидрида азотной кислоты, или «селитряной кислоты», по терминологии того времени, NO_2 (вместо N_2O_5), окиси углерода CO (правильно), двуокиси углерода CO_2 (правильно), метана CH_2 (вместо CH_4), этилена CH (вместо C_2H_4) и т. д. Зная отношение элементов в этих соединениях (определенное еще недостаточно точно) и приняв атомный вес водорода за единицу, Д. Дальтон вычислил атомные веса кислорода 5,5 (вместо 16), углерода 4,3 (вместо 12), азота 4,2 (вместо 14) и т. д. Отсюда и молекулярные веса (у Дальтона «веса сложных атомов») воды 6,5 (вместо 18), аммиака 5,2 (вместо 15), окиси углерода 9,8 (вместо 28), метана 6,3 (вместо 16), этилена 5,9 (вместо 28) и т. д.

Количественная теория атомного состава химических соединений объяснила существование открытого в те же годы Ж. Прустом закона постоянства состава и привела Д. Дальтона к формулировке закона кратных отношений — эти два важнейших закона химии с тех пор излагаются в каждом учебнике химии. Тем не менее для дальнейшего развития химической атомистики необходимо было найти либо способ определения атомного состава молекул, либо способ определения молекулярного веса.

ВТОРОЙ ЗАКОН ГЕЙ-ЛЮССАКА



Гей-Люссак (1778—1850).

Уже в 1811 г. А. Авогадро показал, как совершенно безупречно можно определять и атомный состав молекул и молекулярный вес химических соединений, которые существуют в виде газа или паров. Этому предшествовала формулировка 30-летним французским физиком и химиком Жозефом Гей-Люссаком (1778—1850) закона простых объемных отношений для реакций между газообразными веществами. До этого в 1802 г. Гей-Люссак установил уже зависимость объема газов от температуры. Эта зависимость носит название 1-го закона Гей-Люссака, а закон объемных отношений, открытый им в 1805—1808 гг., назван 2-м законом Гей-Люссака. Гей-Люссак показал, что 2 объема водорода, соединяясь с 1 объемом кислорода, дают 2 объема водяного пара; 3 объема водорода с 1 объемом азота дают 2 объема аммиака, 1 объем водорода с одним объемом хлора дают 2 объема хлороводорода и т. д.

Гей-Люссак не сделал никаких выводов о связи открытого им закона с атомистической теорией Д. Дальтона потому, что считал недопустимым, как и многие другие ученые того времени, высказывать предположения, которые невозможно проверить опытом, а прямым путем предположение о существовании атомов проверить нельзя было не только во времена Гей-Люссака, но и на протяжении всего XIX в. Установить такую связь было не так-то просто, как это видно из отношения к закону Гей-Люссака самого Д. Дальтона. Факты, показывающие, что все газовые законы (Бойля—Мариотта, 1-й закон Гей-Люссака, закон парциальных давлений Дальтона) справедливы для всех газов, привели Д. Дальтона сначала к убеждению, что частицы всех газов (при одинаковых давлении и температуре) находятся на одинаковом расстоянии друг от друга и что, следовательно, в одинаковых объемах число частиц газов (водорода, хлора, кислорода, азота и др.), согласно тому же принципу Дальтона, одно и то же. Тогда образование хлороводорода и воды выразилось бы так:

$$H + Cl = HCl,$$

$$H + O = HO$$

Следовательно, 1 объем водорода и 1 объем хлора должны давать 1 объем хлороводорода, а не 2, как следовало из опытов Гей-

Люссака. Д. Дальтон готов был пойти на уступки и допустить, что в двух объемах водорода находится столько же частиц (атомов) водорода, сколько и в одном объеме кислорода, но тогда все равно оставалось непонятным образование их них двух объемов водяного пара. Поэтому Д. Дальтон просто подверг сомнению точность опытов такого прекрасного экспериментатора, как Гей-Люссак. Почти так, как в известной иронической поговорке: «Факты противоречат моим убеждениям, тем хуже для фактов».

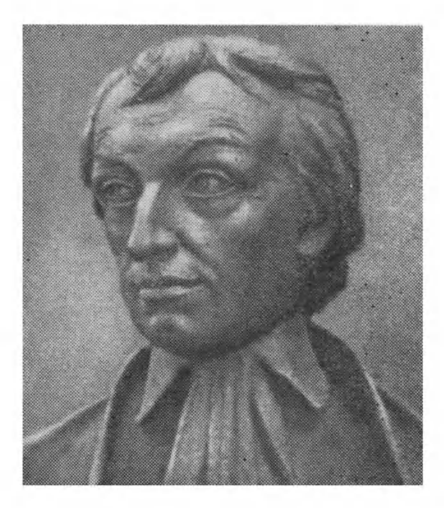
Чаще бывает так, что, когда ученые сталкиваются с противоречивыми выводами из фактов, они оставляют на будущее разрешение противоречий, на то время, когда накопится больше фактов, а может быть, и появятся новые теоретические соображения, которые «снимут» эти противоречия. Так было бы и с противоречием между атомистической теорией Дальтона и вторым законом Гей-Люссака, если бы в 1811 г. не появилась статья А. Авогадро, в которой было указано, как можно преодолеть возникшие трудности.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ АВОГАДРО

Амедео Авогадро (1776—1856), или полнее Лоренцо Романо Амедео Карло Авогадро ди Кваренья э ди Черрето, сын служащего судебного ведомства, родился и большую часть жизни провел в Турине, в то время столице Пьемонта — королевства на северозападе нынешней Италии. А. Авогадро получил домашнее образование, а затем после окончания лицея стал юристом, в 20 лет он был уже доктором церковного законоведения, в 25 лет он начинает настойчиво изучать математику и физику, а спустя еще восемь лет представляет в Туринскую Академию наук свою первую работу по физике из области электричества, которая тогда усиленно разрабатывалась итальянскими физиками (Вольта, Гальвани, учителем А. Авогадро Вассали-Эанди и др.). В те времена нередко было так, что юристы, богословы, ремесленники, не говоря уже об аптекарях, увлекались естественными науками и становились видными физиками, химиками, биологами, астрономами или математиками. Так, например, величайший химик XVIII в. А. Лавуазье был вначале юристом, другой выдающийся физик и химик XIX в. Гемфри Дэви был учеником хирурга, крупнейший химик первой половины XIX в. Юстус Либих начал учиться в университете на философском отделении, некоторые были самоучками, как Майкел Фарадей.

По сути дела А. Авогадро стал физиком-самоучкой, но это не помешало ему получить много ценных результатов в различных областях физики. Кроме электричества, он занимался изучением зависимости давления и объема газов и жидкостей от температуры, удельными теплоемкостями, удельными и молекулярными объемами; будучи профессором «высшей физики» в Туринском университете, в 60-летнем возрасте он написал четырехтомное руководство по

физике — это первый в истории физики оригинальный курс молекулярной физики, содержащий элементы и физической химии. И тем не менее свое имя А. Авогадро обессмертил работами по атомно-молекулярной теории, первая из которых вышла в 1811 г., а последующие — в 1814 и 1821 гг.


Бюст Амедео Авогадро в Туринском университете.

Сам А. Авогадро скромно указывал на то, что он лишь внес уточнение в атомистическую систему Д. Дальтона, приняв во внимание результаты опытов Гей-Люссака. А. Авогадро снова выдвигает гипотезу, которую принимал сначала Д. Дальтон, но затем от нее отступился: а именно, что в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число частиц (молекул). Отсюда вытекает вывод (огромного значения для науки XIX в.) о том, что относительную молекулярную массу химических соединений в газообразном состоянии можно вычислить из их плотностей в этом состоянии. Например, отношение плотностей кислорода и водорода (или отношение равных объемов этих газов) сразу дает отношение их молекулярных масс. А. Авогадро для этих двух газов находит отношение 15 : 1 (вместо правильного 16: 1), отношение молекулярных масс азота и водорода у А. Авогадро равно 13 : 1 (вместо 14 : 1) и т. д.

Поскольку объемы водорода и кислорода при образовании воды относятся как 2 : 1, то, следовательно, на каждую молекулу кислорода при этом приходится две молекулы водорода и образуются две молекулы воды. Для объяснения этого А. Авогадро сделал еще одно предположение, которое было тем более смелым, что оно расходилось с мнением Д. Дальтона и его последователей. А. Авогадро предположил, что частицы простых газов (водорода, кислорода, азота, хлора) состоят не из атомов, а из двухатомных молекул. Отсюда легко найти и их атомные массы. Поскольку молекулярную массу водорода А. Авогадро принимает за 1, то, очевидно, атомная масса водорода равна ½. Если, однако, поступить так, как мы привыкли делать: принять атомную массу водорода за 1, то молекулярная масса водорода, согласно А. Авогадро, станет равной 2, атомная масса кислорода 15 (вместо 16), азота 13 (вместо 14), хлора 34 (вместо 35) и т. д.

Но этот способ рассуждения позволяет определять атомные массы неизвестных элементов, если существуют в газоообразном

состоянии их соединения. Например, зная молекулярную массу двуокиси углерода или окиси углерода, легко вычислить атомную массу углерода (у А. Авогадро она равна 11,4 вместо 12). Сравнение результатов расчетов атомных масс у А. Авогадро и Д. Дальтона показывает, какой огромный шаг в развитии атомно-молекулярной теории был сделан А. Авогадро. Однако пьемонтский физик, как нам ни покажется это странным, не нашел последователей. Впрочем, это не совсем точно.

А. АМПЕР, Ж. ДЮМА, М. ГОДЭН

Французский физик Андре-Мари Ампер (1775—1836), имя которого навсегда осталось среди имен основоположников физики, благодаря созданию им в 1820 г. основ электродинамики, за шесть лет до этого, т. е. в 1814 г., высказал сходные взгляды. А. Ампер так же, как и А. Авогадро, принимает, что частицы (молекулы) газа находятся на одинаковом расстоянии друг от друга и что их число пропорционально объему газа, но, в отличие от А. Авогадро, частицы водорода, кислорода и азота состоят, согласно А. Амперу, из четырех атомов, а хлора — даже из восьми. В молекулу воды, следовательно, входит четыре атома водорода и два кислорода. У А. Ампера отправной точкой для рассуждений, так же как и у А. Авогадро, имя которого он вскользь упоминает, служит второй закон Гей-Люссака.

Именно статья А. Ампера произвела наибольшее впечатление на французских химиков и в том числе на восходящую звезду среди них — Жана Батиста Дюма (1800—1884). Будучи фармацевтом в Женеве, Ж. Дюма познакомился там с местными химиками и проявил свои способности в экспериментальных исследованиях. В 1821 г. он переезжает в Париж и поступает в качестве препаратора (лаборанта) в Политехническую школу (одно из крупнейших высших учебных заведений Франции). В 1826 г. Ж. Дюма предлагает свой метод определения плотности паров, который имел значительные преимущества перед способом Гей-Люссака и мог быть применен также ко многим органическим веществам. Это важное усовершенствование лабораторной аппаратуры сразу обратило на себя внимание химиков.

Ж. Дюма сначала с энтузиазмом принял идеи А. Ампера и тотчас же применил свой метод исследования паров к различным веществам. Однако он нашёл, что частицы некоторых элементов в парах состоят не из двух, а из иного числа атомов: ртути из одного атома (это принимал в 1821 г. уже сам А. Авогадро), фосфора из четырех, а серы из шести атомов. Эти исключения ставили, в глазах Ж. Дюма и некоторых других химиков, под сомнение плодотворность самого определения атомных и молекулярных весов через плотности паров химических соединений. И кроме того, поскольку Ж. Дюма опирался на менее точные и менее четкие пред-

ставления А. Ампера, он был дальше от истины, чем А. Авогадро, и во многих других вопросах.

Так, Ж. Дюма молекулярный вес одних соединений определял так же, как и А. Авогадро, а других — по весовому количеству, содержащемуся в объеме, вдвое большем, т. е. отвечающему фактически двум грамм-молекулам. Предпочтение первому или второму способу отдавалось им на основании некоторых часто интуитивных соображений. Таким образом, Ж. Дюма внес путаницу в определение молекулярных весов.

Вычислитель парижского Бюро долгот (научного учреждения, издававшего справочники по астрономии, метеорологии и навигации) Марк Антуан Годэн (1804—1880) в 1833 г. опубликовал большую статью, в которой повторяет во многом идеи А. Авогадро, правильно истолковывая опытные результаты Ж. Дюма и других химиков по определению плотности паров некоторых веществ. М. Годэн иногда даже буквально повторяет А. Авогадро, однако не упоминая его имени, а ссылаясь только на А. Ампера. Статья М. Годэна не получила большого числа откликов в литературе того времени. Это объясняется тем, что М. Годэн почти не был известен как химик. Все же есть основания считать, что она послужила началом для реформы молекулярной теории, предложенной в 40-х годах Ш. Жераром.

РОЛЬ Я. БЕРЦЕЛИУСА В СОЗДАНИИ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

Прежде чем перейти к реформе Ш. Жерара, надо рассказать о том, как химики обходились при установлении атомных и молекулярных весов и формул без теории А. Авогадро. Здесь основным законодателем был шведский химик Иенс Якоб Берцелиус (1779—1848), к которому в 20—30-х годах XIX в. химики относились почти так же, как католики к Папе Римскому.

Я. Берцелиус занимался еще в годы ученичества химией, в течение нескольких лет (1807—1815) был профессором медицины и формации и только затем получил кафедру химии и небольшую лабораторию, в которой он провел много замечательных исследований. Он открыл несколько элементов, в том числе кремний (1824), с исключительной для своего времени точностью определил элементарный состав многих неорганических и органических соединений, изучил действие электрического тока на растворы солей и т. д. Ему также принадлежит экспериментальное подтверждение и разработка открытого Д. Дальтоном закона кратных отношений, создание электрохимической теории строения и поведения в реакциях химических соединений. Особенно большое влияние на развитие химии в первой половине XIX в. имел учебник химии Я. Берцелиуса, первое издание которого вышло в 1808—1812 гг., и его ежегодные обзоры успехов в области химии и других естест-



Якоб Берцелиус (1779—1848).

венных наук, начавшие выходить с 1821 г. Учениками Я. Берцелиуса, работавшими у него в Стокгольме, были многие видные химики того времени, а в научной переписке с ним состояли все крупные химики первой половины XIX в. Поэтому влияние Я. Берцелиуса на взгляды химиков, в том числе и в области атомно-молекулярной теории, было огромным. Ученый горячо принял атомистическую гипотезу Д. Дальтона, в том числе и его предположение о том, что частицы элементов в свободном состоянии одноатомны. При определении элементарного состава (вывода формулы) и затем атомного веса Я. Берцелиус прибегал к некоторым допущениям. Он считал, например, что кислоты и оксиды металлов, сходные по свойствам, содержат одинаковое число атомов кислорода. Поэтому формулы всех оксидов металлов он писал сначала как MeO_2 (NaO_2, CaO_2 и т д.), затем изменил на MeO (NaO, CaO и т. д.). Сам Я. Берцелиус признавался: «Я вынужден принимать во внимание массу косвенных соображений и выводить из них заключение, которое в данное время кажется наиболее подходящим».

Когда Я. Берцелиус познакомился с законом Гей-Люссака, он попытался сочетать его с атомистической теорией Д. Дальтона, принимая вслед за Д. Дальтоном, что в равных объемах простых газообразных тел (водорода, кислорода) содержится одинаковое число одноатомных частиц, но что частицы воды, образовавшиеся при взаимодействии водорода с кислородом:

$$2H + O = H_2O$$

$$2\text{ об.} + 1\text{ об.} = 2\text{ об.}$$

находятся на большем расстоянии друг от друга, чем атомы простых веществ, и поэтому в одном и том же объеме число частиц воды (в виде пара) вдвое меньше, чем число частиц (атомов) водорода. Ясно, что Я. Берцелиус исходил, в отличие от А. Авогадро, из неправильного предположения и, естественно, натолкнулся на многие трудности. Например, образование аммиака, по Я. Берцелиусу, можно выразить так:

$$3H + N = NH_3$$

$$3\text{ об.} + 1\text{ об.} = 2\text{ об.}$$

Значит, расстояние между частицами в парах аммиака и воды неодинаковое, если сравнить с расстоянием между атомами водорода и т. д. Получался полный разнобой. В результате Я. Берцелиус почти перестал прибегать к данным о плотностях паров при определении атомных и молекулярных весов. Однако он воспользовался другими данными.

В 1819 г. французские физики П. Дюлонг и А. Пти открыли, что произведение атомного веса на теплоемкость простого вещества в твердом состоянии — величина примерно постоянная, и в том же году немецкий химик Э. Митчерлих открыл, что сходные между собой вещества образуют кристаллы одинаковой формы И хотя из закона атомных теплоемкостей (П. Дюлонга и А. Пти) и закона изоморфизма (Э. Митчерлиха) вытекало много исключений, а определение удельных теплоемкостей было произведено для очень небольшого числа элементов и с недостаточной точностью, Я. Берцелиус принял их за основу в определении атомных весов и элементарного состава химических соединений. Я. Берцелиус руководствовался несколькими правилами, которые противоречили друг другу. На основании сходства соединений он приписал оксиду серебра формулу AgO (вместо Ag_2O), аналогичные формулы дал и для оксидов щелочных металлов. И только в 1840 г. французский физик и химик Анри Виктор Реньо (1810—1878), известный тщательностью постановки опытов и точностью полученных результатов, пользуясь своими данными по удельным теплоемкостям, исправил формулу оксидов и атомные веса щелочных металлов и серебра.

Три элемента — углерод, бор и кремний — не подчинялись закону П. Дюлонга и А. Пти (причины этой аномалии были объяснены Эйнштейном уже в XX в.). Поэтому этим законом нельзя было руководствоваться при определении атомного веса углерода, и при выводе формул большого числа органических соединений (А. Реньо, например, для оксида углерода принял формулу C_2O_2), и именно здесь возникла большая путаница в связи с применением химиками для одних рядов органических соединений правильных, а для других — удвоенных формул, введенных Ж. Дюма.

СИСТЕМА ЭКВИВАЛЕНТОВ Л. ГМЕЛИНА

Путаница еще больше возросла после того, как в 40-х годах вошла в употребление система «соединительных весов», или «эквивалентов». Современному читателю трудно понять, почему эта система была введена и большинство химиков ею пользовались. Здесь также проявилось стремление к принципу простоты. Химики, применявшие эту систему, рассуждали примерно так: примем количество атомов водорода, галогенов, азота, щелочных металлов, серебра и других элементов, которые либо соединяются с одним атомом кислорода, либо замещают его, за их атомные веса, а чтобы не путать с атомными весами Берцелиуса, назовем эти количества

эквивалентами. Тогда формула воды будет HO, хлороводорода HCl, оксидов серебра и щелочных металлов MeO (прежняя берцелиусовская формула сохранялась для CaO и аналогичных оксидов — CO и др.).

Реакции замещения при использовании таких формул выражаются проще, например:

$$AgO + HCl = AgCl + HO$$

вместо

$$Ag_2O + 2HCl = 2AgCl + H_2O$$

Поскольку эквивалент водорода был принят за единицу, то эквиваленты хлора и серебра должны быть равны их прежним атомным весам; а кислорода, серы, углерода, кальция и других металлов оказались вдвое меньше их атомных весов. Возможность применения такой системы эквивалентов была показана немецким химиком Леопольдом Гмелином (1788—1853) в пятитомном учебнике химии, выходившем четвертым изданием в 40-х годах XIX в. Эквиваленты Л. Гмелина, кроме того, во многом напоминали систему атомных весов Д. Дальтона.

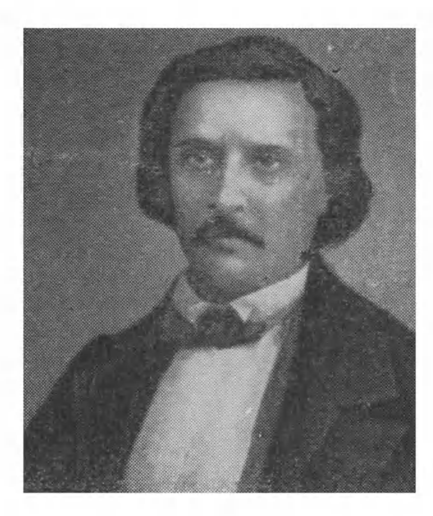
Таким образом, с обозначением химических соединений формулами произошла двойная путаница: наряду с атомными весами (к тому же не всегда точными и правильно определенными), как у Я. Берцелиуса, применялись для некоторых элементов вдвое меньшие эквивалентные веса; а наряду с правильными молекулярными формулами еще и формулы, отвечающие удвоенному молекулярному весу. Поэтому даже формулу воды можно было встретить написанной в четырех вариантах: H_2O, HO, H_4O_2 и H_2O_2, из которых только одна выражала правильно ее атомный состав и молекулярный вес.

Как же химики выбрались из этого хаоса на путь, указанный еще А. Авогадро? В результате реформы атомно-молекулярной теории. И заслуга в ее проведении принадлежит французскому химику Ш. Жерару и итальянскому химику С. Канниццаро.

Ш. ЖЕРАР. НАЧАЛО РЕФОРМЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

Шарль Фредерик Жерар (1816—1856) в молодые годы обучался торговому делу, но посланный для этой цели отцом в Лейпциг, познакомился там с немецкими химиками и избрал химию своей профессией. Вернувшись в Париж, он работал в лаборатории Ж. Дюма и опубликовал ряд статей (1842 г.), в которых начал реформу атомно-молекулярной теории. В связи с этим он разошелся во взглядах с Ж. Дюма и многими другими крупнейшими французскими и зарубежными химиками. Этому способствовало и то, что Ш. Жерар в революцию 1848 г. был сторонником

революционеров, а Ж. Дюма поддерживал королевский режим. Ж. Дюма всячески препятствовал предоставлению Ш. Жерару профессорской кафедры в Париже, и только под конец своей жизни Ш. Жерару удалось получить нормальные условия для работы в Страсбурге.



Шарль Жерар (1816—1856).

В своих статьях Ш. Жерар после А. Авогадро предложил способ определения молекулярных весов газообразных веществ по плотности их пара или газа. К этому времени химики уже были знакомы, кроме аномалий, открытых Ж. Дюма для паров серы, фосфора и мышьяка, еще и с тем, что определенные по плотности пара молекулярные веса некоторых соединений (серной кислоты, пятихлористого фосфора, хлорида аммония) не согласуются с молекулярными весами, найденными при изучении реакций этих соединений. Ш. Жерар еще не знал, что эти аномалии объясняются разложением серной кислоты (в парах) на воду и серный ангидрид, пятихлористого фосфора на треххлористый фосфор и хлор, хлорида аммония на хлороводород и аммиак. Поэтому он допускал, что в некоторых случаях истинный молекулярный вес соединения надо соотносить не с 2 объемами, а с 1 или 4 (или даже с $1/2$ или $1/4$ объема, принятого за единицу), т. е. отвечающего одному атому водорода. При этом Ш. Жерар исходил из атомных весов, а не из эквивалентов. Формула воды у него H_2O, а формулы оксидов щелочных металлов и серебра Me_2O. Но в то же время, не обращая внимания на данные по атомным теплоемкостям и изоморфизму, Ш. Жерар оксидам других металлов также дал формулу Me_2O. Поэтому оксиды кальция и магния у Ш. Жерара Ca_2O, Mg_2O и т. д. Непоследовательность Ш. Жерара в определении молекулярных весов по плотности паров соответствующих соединений и ошибочные атомные веса большинства металлов привела к тому, что многие химики не последовали за Ш. Жераром. Да и сам он выпустил в 1853—1856 гг. четырехтомный курс органической химии, в котором, хотя и применял «двухобъемные» формулы органических соединений, но сохранил вплоть до середины четвертого тома знаки элементов, отвечающие их не атомным, а эквивалентным весам. И когда Ш. Жерара спросили, почему он поступил так непоследовательно, он ответил: «Иначе мою книгу никто не стал бы покупать».

С. КАННИЦЦАРО. ЗАВЕРШЕНИЕ РЕФОРМЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

Устранить непоследовательности Ш. Жерара и завершить реформу атомно-молекулярной теории выпало на долю Станислао Канниццаро (1826—1910).

С. Канниццаро — одна из наиболее ярких фигур среди химиков XIX в. Родился он в семье начальника полиции на острове Сицилия, входившем тогда в состав Неаполитанского королевства, но затем, еще будучи студентом-медиком Палермского университета, С. Канниццаро сблизился с противниками этого режима, участвовал в восстании 1848 г., был членом и даже секретарем сицилийского парламента, в качестве артиллерийского офицера и комиссара сицилийского правительства, организовывал сопротивление королевским войскам, бежал после поражения восстания из Сицилии во Францию, был заочно приговорен к смертной казни...

В эмиграции С. Канниццаро выполнил свою первую работу по химии, хотя свое химическое образование получил у основателя школы итальянских химиков Рафаэле Пириа в Пизанском университете еще до восстания в Сицилии.

В 1851 г. С. Канниццаро получил приглашение от пьемонтского правительства занять место преподавателя химии в Техническом институте в маленьком городке Александрии. Р. Пириа советовал ему принять приглашение, хотя бы для того, чтобы уделить внимание «несчастной стране, которой можно служить ретортой так же, как и ружьем»[1].

В то время в Александрии за революционные заслуги С. Канниццаро был устроен горячий прием и даже был призыв к рабочим посетить лекции, читаемые «нашим героем». Здесь, несмотря на очень тяжелые условия, ученый сделал несколько блестящих открытий в области органической химии. Однако в 1856 г. он перешел на работу в Генуэзский университет, и вот там при подготовке курса лекций столкнулся с неудовлетворительным состоянием атомно-молекулярной теории, глубоко проанализировал ее истоки в истории химии, увидел непоследовательность Ш. Жерара и выступил в 1858 г. в статье на итальянском языке с указанием пути к завершению реформы атомно-молекулярной теории, начатой Ш. Жераром.

С. Канниццаро, во-первых, предложил принять в качестве руководящего принципа при определении молекулярных весов способ Авогадро, а во-вторых, при определении атомных весов металлов следовать закону атомных теплоемкостей и учитывать также данные, которые химики приобрели к тому времени относительно превращения химических соединений друг в друга. Однако не

---

[1] S. Cannizzaro. Scritti vari e lettere inedite. Roma, 1926, p. 142.

так-то просто преодолеть приверженность химиков, особенно старшего поколения, к старым взглядам («привычка в науке составляет такой же закон, как и в обычной жизни», — говорил Ш. Жерар). Это особенно почувствовалось на первом Международном конгрессе химиков в начале сентября 1860 г. в Карлсруэ, созванном по инициативе немецкого химика Августа Кекуле (1829—1896), в то время бывшего профессором химии в Гентском университете (Бельгия).

Главным противником реформы атомно-молекулярной теории на конгрессе был Ж. Дюма, пользовавшийся огромным авторитетом не только за свои научные заслуги, но и благодаря своей близости к императорской власти во Франции.

С. Канниццаро перед конгрессом уже успел побывать в Сицилии, которую гарибальдийцы освободили, на этот раз навсегда, от власти неаполитанских Бурбонов. Сразу же из Сицилии С. Канниццаро отправился в Германию. Его выступление на конгрессе в Карлсруэ произвело сильнейшее впечатление на присутствующих, особенно на молодое поколение. Д. И. Менделеев в своей корреспонденции с конгресса, излагая сущность выступления С. Канниццаро, писал: «... я не могу, конечно, передать вам того воодушевления, той здоровой энергии, вполне сложившегося убеждения, которые так могущественно действовали на слушателей»[1]. «Пелена спала с глаз» — так характеризовал впечатление от доводов С. Канниццаро немецкий химик Лотар Мейер[2].

Борьба за реформу атомно-молекулярной теории продолжалась и после конгресса. Еще многие годы почти во всех странах (Англия, Германия, Франция и Россия) слышались голоса химиков с сомнением относившихся к самой атомистической теории на основании того, что прямым путем доказать существование атомов невозможно.

В 1869 г. президент Лондонского химического общества Уильямсон так охарактеризовал отношение химиков к атомной теории: «Думаю, я не преувеличу, если скажу, что, с одной стороны, все химики применяют атомную теорию, а с другой — значительное число их смотрит на нее с недоверием, а некоторые — с откровенной неприязнью»[3]. Через три года, в 1872 г., С. Канниццаро выступал в качестве почетного лектора с защитой и обоснованием атомистической теории в том же самом Лондонском химическом обществе.

Разногласия, однако, сохранились вплоть до того момента, когда в результате научных работ физиков, в частности открытия электрона в 1897 г., были получены неопровержимые доказатель-

---

[1] Д. И. Менделеев. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 662.

[2] Ostwald's Klassiker. N 30, S. 59.

[3] A. W. Williamson. On the Atomic Theory. — J. Chem. Soc., 1896, vol. 22, p. 331.

ства существования атомов. До этого же времени успехи в развитии химии приходились на долю тех ученых, которые принимали атомно-молекулярную теорию в форме, данной ей С. Канниццаро. Д. И. Менделеев считал С. Канниццаро своим предшественником, потому что установленные им атомные веса послужили Д. И. Менделееву основой при открытии периодического закона и разработке периодической системы элементов. Недаром А. М. Бутлеров считал установление правильных представлений о молекуле является необходимой предпосылкой для возникновения теории химического строения.

Смутное время в истории атомно-молекулярной теории можно сравнить с бездорожьем, когда химики бродили по хаотическому переплетению еле заметных тропинок, часто заводивших в тупик. Когда же оно миновало, в периодическом законе и теории химического строения неорганическая и органическая химия как бы получили две широкие магистрали для быстрого продвижения к новым открытиям элементов, синтезам ранее не предвиденных соединений, к получению новых материалов, необходимых для техники и повседневной жизни.

В. А. Крицман

АНТУАН ЛОРАН ЛАВУАЗЬЕ

Великий французский ученый Антуан Лоран Лавуазье, заложивший основы современной химии, создатель многих ныне классических представлений и методов исследования в химии (теория окисления, планомерное внедрение точных измерений и количественного анализа веществ и процессов, создатель основ современной химической номенклатуры) родился 26 августа 1743 г. в семье крупного парижского адвоката. Еще с детства Антуана готовили к карьере адвоката и крупного чиновника. Поэтому-то среднее образование он получил в колледже имени Мазарини — аристократическом училище, где большое внимание уделялось изучению французского языка, риторики, древних языков — латыни и греческого. Воспитанникам колледжа преподавали также математику и естественные науки. Обучение в колледже способствовало развитию у А. Лавуазье склонности к естественным наукам, а также заложило основу литературного языка будущего ученого. Язык его работ и до настоящего времени является образцом для исследователей. Уже в училище он отличался необыкновенным красноречием. Первоначально А. Лавуазье мечтал о литературной карьере и даже писал драму на сюжет любимой повести Ж. Ж. Руссо «Новая Элоиза». Однако вскоре интерес к естественным наукам оказался у него преобладающим. Став студентом юридического факультета, А. Лавуазье сразу же принялся за углубленное изу-

чение физико-математических, химических и естественных наук под руководством выдающихся ученых, среди которых были: астроном, физик и математик аббат Н. Ла-Кай, ботаник Бернард де Жюссье, геолог и минералог иезуит Ж. Геттар, так много сделавший для становления А. Лавуазье как ученого и, наконец, блестящий лектор и знаменитый химик-экспериментатор Г. Руэль. Ла-Кай старался воспитать у слушателей физический подход к изучению природы, который заключался в количественном измерении различных факторов, действующих на то или иное явление. Такой подход, примененный в дальнейшем А. Лавуазье к изучению основных проблем химии, позволил ему прийти к важным выводам о составе веществ и особенностях их превращений. Систематическое применение закона сохранения массы веществ при реакциях явилось первой отличительной чертой его исследования. Только опираясь на этот закон, можно было перейти от теоретического заключения о составе веществ к установлению природы основных частей реагирующих соединений и правильно понять механизм их превращений. Некоторые работы в этом направлении были проведены М. В. Ломоносовым. Но А. Лавуазье применил этот закон для исследования главных проблем химии, сделал его основой для окончательного опровержения теории флогистона в химии.



А. Л. Лавуазье (1743—1794).

Отличительной чертой деятельности ученого явилось также мастерство тонкого экспериментатора и стремление к детальному обоснованию опытным путем выдвинутых теоретических положений. Это качество А. Лавуазье приобрел во время двухлетнего обучения у профессора химии в Королевском ботаническом саду Гийома Руэля (1762—1764), который был широко известен не только во Франции, но и во всей Европе как изумительный экспериментатор. Г. Руэль увлекал слушателей блестящим изложением и показом несовершенства существовавших тогда химических теорий. «Химия не ищет пустых рассуждений, она выискивает только факты», — часто повторял он свое любимое изречение. Друг семьи Лавуазье, Геттар способствовал появлению в 1765 г. первой научной работы молодого ученого. В этой работе, проанализировав состав вещества, получающегося при действии воды на гипс, А. Лавуазье пришел к выводу, что гипс при застывании поглощает воду. Одновременно с этим А. Лавуазье занялся обширной серией исследований по ме-

теорологии. Для честолюбивого от природы А. Лавуазье существенно было также желание обратить на себя внимание крупных ученых, приобрести известность в научных кругах. И тут ему помог счастливый случай. По предложению нового начальника полиции Парижа Королевская Академия наук объявила в 1764 г. конкурс на разработку наилучшего способа ночного освещения улиц Парижа[1].

Для решения этой задачи А. Лавуазье провел комплексное исследование. Он сравнил освещение, даваемое простейшими фонарями с сальной свечой; затем изучил световое поле различных форм отражателей, рассмотрел виды фитилей, способы подвеса фонарей и особенности разных сортов горючего (масла). В заключение молодой ученый провел экономический расчет и наметил пути организации обслуживания сети уличных фонарей.

И хотя предложения А. Лавуазье не были практически осуществлены, научная общественность высоко оценила эту работу. Академия наук постановила напечатать труд А. Лавуазье в своих Мемуарах. 9 апреля 1765 г. на торжественном заседании президент Академии наук вручил еще не достигшему двадцати двух лет Антуану Лорану золотую медаль «Публика приняла с удовольствием этот беспримерный для Академии наук факт столь лестного отличия совсем еще молодого человека»[2]. На выборах в 1768 г. А. Лавуазье получил большинство голосов, и с мая 1768 г. стал адъюнктом академии. Мнение членов Королевской академии о нем в то время выразил астроном академик Ж. Лаланд: «Я содействовал избранию Лавуазье, — вспоминал он впоследствии, — потому что молодой человек, обладающий знанием, умом и инициативой, будет, естественно, очень полезен для наук»[3].

Стремление поместить деньги в выгодное предприятие, чтобы иметь возможность тратить большие суммы на занятие наукой и преумножать свое состояние, привело Антуана Лорана в том же 1768 г. в Генеральный откуп. Так называлась организация крупнейших финансистов, арендовавших у королевского правительства право монопольного производства и торговли наиболее дефицитными товарами: солью, табаком и вином, а также взимания пошлин при ввозе товаров во Францию из-за границы и их провозе в различные части страны. Генеральные откупщики должны были вести довольно большую работу. Например, на А. Лавуазье было возложено инспектирование табачных фабрик и таможен на западе страны, что заставило его в 1769—1770 гг. совершать многочисленные поездки по Франции. Эти обязанности, а также участие в различных комиссиях академии заставили А. Лавуазье тщательно планировать свое время, выделяя его для научных занятий. С 6 *ч* до

---

[1] Цит. по кн.: Я. Г. Дорфман. Лавуазье. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 22.
[2] Там же, стр. 30.
[3] А. Л. Лавуазье. Мемуары. Л., 1929; стр. 8.



Рис. 20. Лаборатория Лавуазье.

9 *ч* утра и с 7 *ч* до 10 *ч* вечера А. Лавуазье занимался своими исследованиями. Удивительно как много успевал он сделать в эти не столь уж длительные и не всегда удобные часы для умственной работы. Но работа ученого не прекращалась и во время командировок. Занимаясь геологией и минералогией с Ж. Геттаром и разъезжая по делам Генерального откупа в различные уголки Франции, он систематически подвергал анализу воды всех встречавшихся на его пути водоемов. Для этого А. Лавуазье усовершенствовал (предложенный ранее Р. Бойлем) ареометрический метод изучения состава вод различной плотности. В 1769 г. он решил проверить, до какой степени чистоты (удаления примесей) может быть доведена вода в результате нескольких последовательных дистилляций и как изменится при этом ее вес и свойства. Однако оказалось, что в результате этих опытов А. Лавуазье «увидел себя в состоянии выяснить... один интересный физический вопрос, а именно: может ли вода превращаться в землю, как это думали древние философы и как думают еще и в наши дни некоторые химики»[1]. Идея о превращении воды в землю (взаимопревращение «элементов») имела важное значение для химии и физики второй трети XVIII в. Нагревая в герметичном стеклянном сосуде воду в течение 100 дней до 90 °С, А. Лавуазье определил после окончания опыта потерю веса сосуда и «земли» — осадка, выделившегося из воды. Оба взвешивания дали одинаковые результаты. «Отсюда было вполне ясно, — заключает из этих наблюдений ученый, — что земля, выделившаяся из воды во время перегонки, образовалась из вещества

---

[1] Цит. по кн.: Я. Г. Дорфман. Лавуазье. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 55.

самого сосуда, что произошло простое растворение стекла»[1]. Так была экспериментально доказана невозможность перехода воды в «землю».

Уже в своей работе по ареометрическому анализу состава вод А. Лавуазье пытался решить вопрос о природе «воздуха», выделяющегося при нагревании воды. Но лишь 20 февраля 1772 г. он сделал следующую запись в своем дневнике: «Прежде чем начать длинную серию опытов, которые я предлагаю произвести над упругим флюидом, выделяющимся из тел либо при брожении, либо при дистилляции, либо, наконец, при всякого рода реакциях, а также над воздухом, поглощаемым при горении большого числа веществ, я полагаю необходимым изложить здесь... некоторые соображения... Одна из важнейших функций животного организма или растения заключается в том, что они фиксируют воздух... и образуют все сложные тела, которые мы знаем... Операции, посредством которых можно добиться связывания[2] воздуха, суть: рост растений, дыхание животных, горение, при некоторых обстоятельствах обжиг, наконец, некоторые химические реакции. Я признал, что должен начинать с этих экспериментов»[3].

Следуя этой программе, А. Лавуазье 29 апреля 1772 г. (совместно со своими коллегами по академии химиками П. Макером, Л. Каде и М. Бриссоном) написал научный труд «Мемуар о разложении алмаза огнем». В первой его части А. Лавуазье дал обзор исследований по разложению алмаза огнем и отметил отсутствие каких-либо «чудесных» свойств у алмаза, которые приписывали ему многие средневековые ученые и даже сам отец научной химии — Роберт Бойль. В экспериментальной (второй) части этой работы, дополненной опытами, проведенными в октябре 1773 г., А. Лавуазье показал аналогию между составом алмаза и некоторыми органическими горючими телами (спирт, эфир, воск и т. д.). Ученый сделал из своих экспериментов важный вывод для последующего установления состава органических соединений: «воздух, помещенный под колокол, приобретает способность образовывать известковую воду при сгорании угля, сальной свечи, восковой свечи, винного спирта, эфира и многих других веществ»[4]. А. Лавуазье поставил под сомнение господствовавшую в то время в химии теорию флогистона. Так 20 октября 1772 г. он представил секретарю академии свою работу об окислении фосфора, где сообщил об открытии им поглощения воздуха при горении фосфора, отметил сходство в горении (окисление) фосфора и серы, а затем сделал обобщение: «то, что наблюдается при горении серы и фос-

---

[1] Цит. по кн.: Я. Г. Дорфман. Лавуазье. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 65—66.

[2] Под связыванием воздуха А. Лавуазье понимает образование двуокиси углерода.

[3] Цит. по кн.: Я. Г. Дорфман. Лавуазье. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 72, 74.

[4] A.-L Lavoisier. Œuvres, t. II. Paris, 1862, p. 79.

фора, могло наблюдаться при горении всех тел, вес которых увеличивается при горении и прокаливании»[1].

В 1772—1774 гг. А. Лавуазье экспериментально подтвердил свои выводы. При этом он показал, что воздух в закрытой реторте после окисления элементов (металлы, фосфор, сера) не способен поддерживать горение, дыхание и весит на $^1/_5$ меньше, чем до начала опыта. Эту серию опытов А. Лавуазье подробно описал и опубликовал в книге «Небольшие работы по химии и физике» (1774). Эта книга состояла из исторического обзора и изложения результатов собственных работ. Ученый изучил большой литературный материал о природе «фиксированного воздуха» (углекислого газа). При этом А. Лавуазье обратил внимание на работу Макбриджа — хирурга из Дублина, который показал, что «фиксированный воздух», выделяющийся при различных процессах, одинаков. В некоторых работах конца 1774 — начала 1775 г. А. Лавуазье пытался уточнить состав «фиксированного воздуха», исследуя восстановление окислов металлов углем. При этом он повторил опыт Дж. Пристли и, отрешившись от теории флогистона, показал, что после нагревания ртути в атмосферном воздухе остается «удушливый воздух» (азот), не пригодный для горения и дыхания. Таким образом, атмосферный воздух состоит из смеси кислорода («жизненного воздуха») и азота («удушливого воздуха»). Впервые в истории химии А. Лавуазье дал обоснованное объяснение процесса горения как соединения «горючих тел» с кислородом, а в 1777 г. сделал в Академии наук доклад «О горении вообще», в котором обосновал следующие положения:

1) «жизненный воздух» соединяется с горючими телами, увеличивая их вес; 2) для горения нужен «жизненный воздух»; 3) «связывающий воздух» (двуокись углерода) — соединение «жизненного воздуха» с углем; 4) металлические окалины — не простые тела, а соединения металлов с «жизненным воздухом».

Окончательный удар теории флогистона нанесли исследования состава воды. Как только А. Лавуазье обнаружил, что при горении горючее тело соединяется с «жизненным воздухом» (кислородом), он решил изучить, что же получается при сжигании «горючего воздуха» (водорода). Проведению таких работ способствовали сделанные А. Лавуазье в 1770 г. наблюдения об интенсивном выделении в ряде процессов неорганических и органических соединений «горючего воздуха». Однако представление А. Лавуазье, что всякое горение сопровождается образованием кислоты, и незнание им точного состава «горючего воздуха» не позволили ученому обнаружить и выделить образующуюся при опытах воду. В то время как английские химики Г. Кавендиш и Дж. Пристли в 1781—1782 гг. изучали процесс появления воды при сжигании водорода в кислороде, А. Лавуазье занимался главным образом практическими делами, связанными с его основной работой. Он сопоставлял в это

[1] А. Л. Лавуазье. Мемуары. Л., 1929, стр. 31.

время свойства различных сортов селитры, употреблявшихся для изготовления пороха, так как еще в 1775 г. ученый был назначен «управляющим порохов и селитр Франции», т. е. руководителем производства пороха в стране.

Следует отметить, что предшественники А. Лавуазье оставили ему эту отрасль промышленности в неприглядном состоянии. А. Лавуазье сумел в довольно короткий срок реорганизовать производство пороха во Франции, в результате чего цена его снизилась, а дальность стрельбы увеличилась со ста пятидесяти до двухсот сорока метров. С апреля 1775 г. А. Лавуазье поселился в Парижском арсенале, где оборудовал первоклассную лабораторию, вокруг которой группировались крупнейшие ученые Франции: К. Бертолле, П. Лаплас, Ж. Менье и др.

В начале июня 1783 г. секретарь Лондонского Королевского общества Ч. Блэгден прибыл в Париж и сообщил о результатах неопубликованных опытов Г. Кавендиша и Дж. Пристли. По мнению этих ученых и известного английского изобретателя паровой машины Джеймса Уатта, вода есть «дефлогистированный воздух», к которому присоединился флогистон»[1]. Члены Парижской академии обратились к А. Лавуазье с просьбой повторить опыты английских ученых. 24 июня 1783 г. в присутствии некоторых французских академиков и Ч. Блэгдена при участии известного математика и физика П. Лапласа А. Лавуазье в своей лаборатории поставил эксперимент по сжиганию водорода в кислороде и сделал вывод, что вода состоит из «горючего воздуха» и «жизненного воздуха», показав на основании закона сохранения массы веществ, что масса израсходованных водорода и кислорода равна массе воды. Однако А. Лавуазье понимал, «чтобы констатировать столь важную истину, одного-единственного факта... недостаточно; надо было умножить доказательства, и после того, как вода была искусственно сложена, надо было ее разложить»[2]. Эти исследования он провел летом 1783 г., действуя парами воды на раскаленное железо, и показал, что железо превратилось в его оксид, а из воды выделился водород.

Таким образом, честь открытия природы воды принадлежит трем ученым: Г. Кавендишу, Дж. Уатту и А. Лавуазье. Первый из них обнаружил воду при горении смеси водорода и кислорода, второй заключил на этом основании, что вода — сложное тело, но лишь А. Лавуазье, полностью согласившись с Дж. Уаттом относительно сложной природы воды, показал, что она состоит из водорода и кислорода. Лишь он сумел в рамках своей антифлогистической гипотезы правильно оценить открытие состава воды и применить его к установлению состава органических (подавляющего количества «горючих») веществ.

---

[1] Цит. по кн.: Я. Г. Дорфман. Лавуазье. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 167.

[2] Там же, стр. 172.

Рис. 21. Эксперимент Лавуазье с применением пневматической ванны. Направо — жена Лавуазье Мария-Анна записывает опыты (с барельефа на пьедестале памятника Лавуазье в Париже).

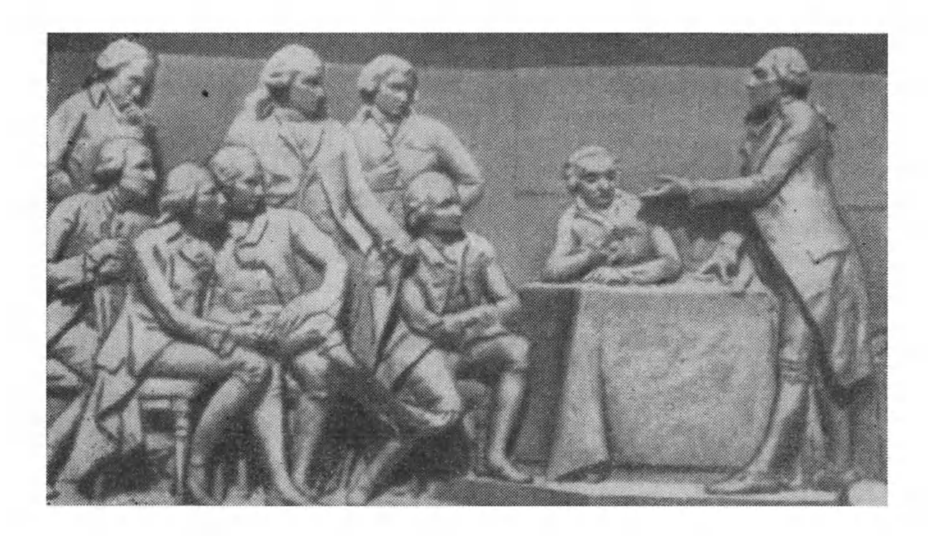


Рис. 22. Лавуазье рассказывает о своих опытах ученым-друзьям; среди них Лаплас, Ламарк, Бертолле и др.

Еще в апреле 1775 г. А. Лавуазье пришел к выводу, что «фиксированный воздух — это упругий флюид, который выделяется животной и растительной материей»[1]. Через два года в статье «Общее рассмотрение природы кислот» он дал непосредственное указание на качественный и количественный состав органических (животных и растительных) тел. Поэтому в работах, выполненных в 1783 г. и после, ученый доказал путем тщательного анализа продуктов горения органических соединений (спирт, масло, воск и др.), что при этом образуются вода и двуокись углерода. Так были определены главные и непременные составные части органических соединений — углерод, водород, кислород. В 1789 г. он писал, что «в растительном и особенно в животном царстве нет ни одного радикала (единой составной части. — *В. К.*), который не состоял бы по крайней мере из двух веществ — водорода и углерода; часто к ним присоединяются азот и фосфор»[2]. Это наиболее важные работы А. Лавуазье, которые принесли ему славу реформатора общей химии и создателя основ органической химии. В то же время А. Лавуазье успешно решал некоторые физические и физико-химические проблемы. В 1790 г. он закончил большое исследование о природе теплоты, проведенное вместе с П. Лапласом. Ученые, успешно применяя изобретенные ими приборы — калориметры (принцип действия которых не изменился до настоящего времени), разработали методику и определили важные физико-химические характеристики: теплоемкости индивидуальных веществ и тепловые эффекты различных реакций. От этих работ А. Лавуазье перешел к решению некоторых вопросов физиологии, связанных с особенностями дыхания человека и животных и возникновением теплоты в организме. А. Лавуазье сделал заключение, что процессы дыхания, медленного горения аналогичны по своему механизму и тепловым эффектам.

По словам русского физиолога И. М. Сеченова, «в трудах его (А. Лавуазье. — *В. К.*) по биологии, обнимающих собой сравнительно краткий промежуток в 12 лет (с 1777 по 1789), содержатся не намеки, а прямые указания для будущих исследователей на $^3/_4$ столетия вперед»[3]. На Лавуазье выпала довольно редкая для ученого судьба. Он дожил до триумфа своей теории. После того как в 1783 г. А. Лавуазье выступил с окончательной, великолепно аргументированной критикой теории флогистона, завязалась ожесточенная полемика между А. Лавуазье и последователями теории флогистона Г. Шталя. Крупный французский химик А. Фуркруа так образно описал ход полемики: «На этот раз А. Лавуазье вошел во все детали теории флогистона, он преследует Шталя по пятам, так сказать, схватывается со Шталем врукопашную и не выпускает

---

[1] R. Fric-Arch. Intern. Hist. dss Sc. 12, 157 (1959).

[2] A. Lavoisier. Traité élémentaire de chimie, v. 1. Paris, 1789, p. 209.

[3] Сб. «В память Лавуазье». М., 1894, стр. 37.

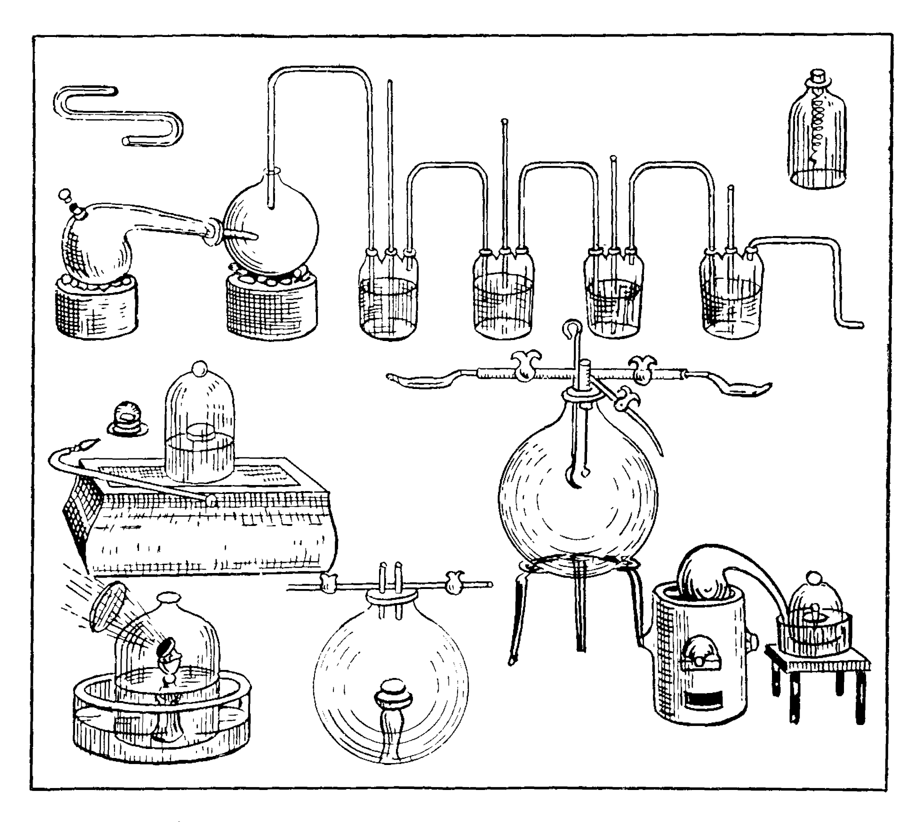


Рис. 23. Приборы Лавуазье.

его до тех пор, пока не опрокинет на землю»[1]. В этой борьбе на стороне А. Лавуазье вначале оказались лишь физики и математики. Противниками же его были французские и иностранные химики. Ведь реформу в химии А. Лавуазье проводил при помощи планомерного применения физических методов. Первым химиком, признавшим правильность воззрений А. Лавуазье, был крупный французский ученый К. Бертолле, заявивший 6 августа 1785 г. на заседании академии: «успехи физики сделали гипотезу о флогистоне и неудовлетворительной, и ненужной»[2]. Вскоре к К. Бертолле примкнули такие крупные ученые, как А. Фуркруа, а затем и Гитон де Морво. Эти три исследователя, обсуждая вместе с А. Лавуазье проблемы новой химии, столкнулись с необходимостью перестроить химическую терминологию. С этой целью они опубликовали в 1787 г. первую научную химическую номенклатуру, которая должна отграничить но-

---

[1] Цит. по кн.: Я. Г. Дорфман. Лавуазье. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 211—212.
[2] Там же, стр. 212.

вую химию от старой — флогистонной. Эта номенклатура была переведена на английский, немецкий, итальянский и испанский языки.

И наконец, в марте 1789 г. незадолго до начала французской буржуазной революции появился труд А. Лавуазье «Начальный курс химии», в нем была представлена новая антифлогистонная химия. В первой части курса ученый излагает свои взгляды на состав веществ и механизмы их превращений, во второй части приведены таблицы названий нейтральных солей, номенклатура простых (неразлагаемых анализом) веществ — химических элементов. Третья часть была иллюстрирована многочисленными гравюрами, сделанными женой ученого. Это по существу руководство к постановке химических опытов при помощи инструментов и приборов, разработанное в основном А. Лавуазье и его сотрудниками. Он принимал также участие в создании десятичной системы (метрической) меры весов. А. Лавуазье в то время был уже признанным главой французских да, пожалуй, и европейских химиков, директором (вице-президентом) Парижской Академии наук.

Причиной трагической гибели А. Лавуазье явился откуп. Национальное собрание в 1791 г. отменило откуп, а 8 мая 1794 г. после разбирательства дела в трибунале всех откупщиков, в том числе и А. Лавуазье, приговорили к смертной казни и в тот же день гильотинировали.

Жизнь и творчество А. Лавуазье полны противоречий. Деятельность его — научная и общественная — была необычайно многогранна. Но в памяти благодарного человечества А. Лавуазье останется, главным образом, создателем подлинно научной химии, основанной на широком и последовательном применении к решению проблем химии физических представлений, методов и техники экспериментальных работ.

А. Л. Лавуазье

ВВОДНОЕ СЛОВО ИЗ „НАЧАЛЬНОГО УЧЕБНИКА ХИМИИ“[1]

Предпринимая настоящий труд, я не имел иной цели, как развить подробнее доклад, сделанный мною на публичном заседании Академии наук в апреле 1787 г., о необходимости преобразовать и усовершенствовать химическую номенклатуру.

Между тем, как я полагал, что занимаюсь только номенклатурой и моей единственной целью было усовершенствование химического языка, мой труд, помимо моей воли, незаметно для меня превратился в моих руках в начальный учебник химии.

[1] Перевод Т. В. Волковой под ред. проф. С. А. Погодина (дано в сокращении).

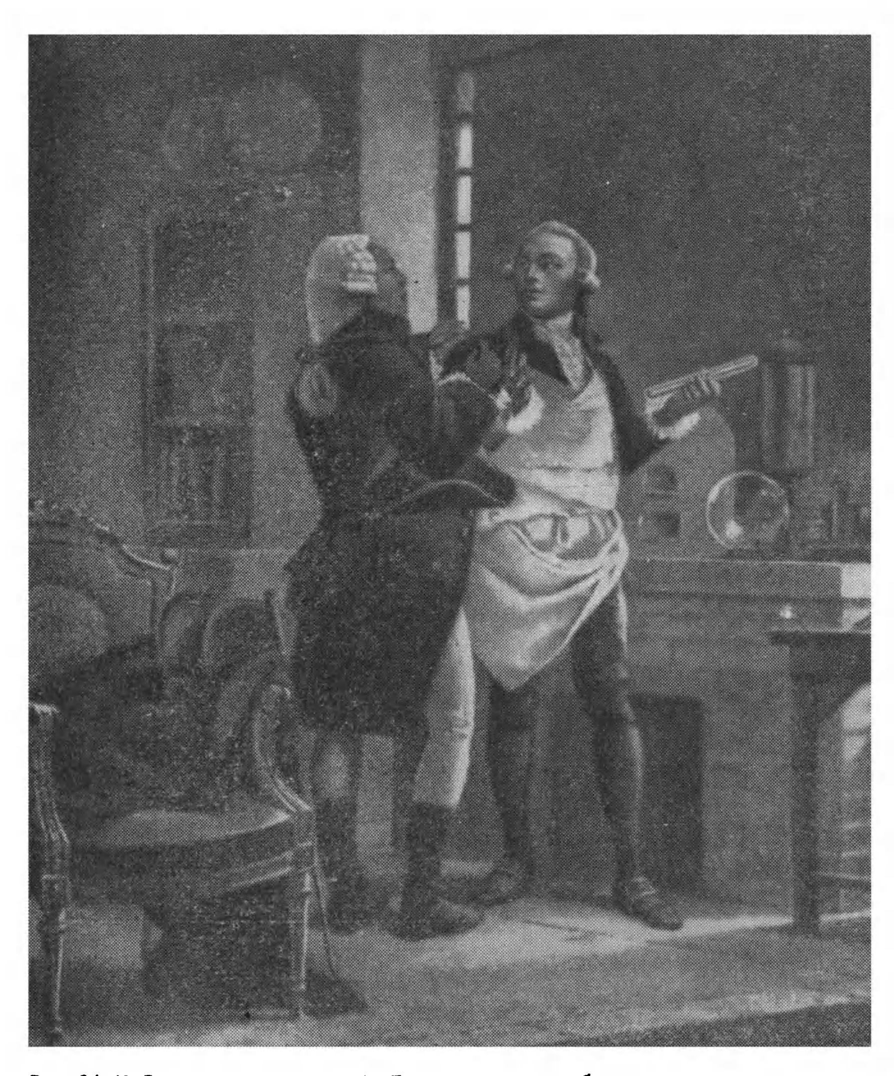


Рис. 24. К. Бертолле посещает А. Лавуазье в его лаборатории.

Невозможность отделить номенклатуру от науки и науку от номенклатуры объясняется тем, что каждая естественная наука необходимо состоит: из ряда фактов, которые составляют науку, представлений, их вызывающих, и слов, их выражающих. Слово должно рождать представление, представление должно изображать факт, это три оттиска одной и той же печати. Итак как слова сохраняют и передают представления, то из этого следует, что нельзя усовершенствовать ни язык без усовершенствования науки, ни науку без усовершенствования языка и что, как бы ни были достоверны фак-

ты, как бы ни были правильны представления, вызванные последними, они будут выражать лишь ошибочные впечатления, если у нас не будет точных выражений для их передачи.

Первая часть этого учебника дает тем, кто пожелает над ним подумать, многие доказательства справедливости этих истин. Но так как мне пришлось следовать в нем порядку, существенно отличающемуся от принятого до настоящего времени во всех трудах по химии, я должен разъяснить обстоятельства, побудившие меня к этому.

Совершенно очевидно положение... что мы можем приобретать знания, только идя от известного к неизвестному. В раннем детстве наши представления вытекают из потребностей. Ощущение наших потребностей вызывает представление о предметах, могущих их удовлетворить. Незаметно, путем ряда ощущений, наблюдений и анализов образуется последовательность тесно связанных друг с другом понятий... которые составляют совокупность наших знаний.

Начиная впервые изучать какую-либо науку, мы находимся по отношению к ней в положении, очень близком к положению ребенка. Как у ребенка представление является следствием ощущения, а ощущение рождает представление, так и у того, кто начинает заниматься изучением физических наук, понятия должны быть лишь выводами, прямыми следствиями опыта или наблюдения.

Да будет мне позволено добавить, что вступающий на поприще наук находится даже в менее выгодном положении, чем ребенок, который приобретает свои первые представления; если ребенок ошибся в полезности или вредности окружающих его предметов, то природа дает ему множество средств для исправления своей ошибки. Каждое мгновение вынесенное им суждение оказывается выправленным опытом. Лишения или боль следуют за ложным умозаключением, радость или удовольствие — за правильным. При таких учителях человек быстро делается последовательным и скоро приучается правильно рассуждать, так как нельзя рассуждать иначе, под страхом лишения или страдания...

Но ошибочные суждения, делаемые нами при изучении наук и ведении научной работы, не затрагивают ни нашего существования, ни нашего благополучия; никакой физический интерес не принуждает нас исправлять их; наоборот, воображение постоянно увлекает нас за пределы истины; самолюбие и вызываемая им самоуверенность побуждают нас делать выводы, не вытекающие непосредственно из фактов. Таким образом, мы как бы заинтересованы в том, чтобы обманывать себя. Поэтому, не удивительно, что в физических науках часто делают предположения вместо заключений, что предположения, передаваемые из поколения в поколение, приобретают все большее значение благодаря авторитету тех, кто к ним присоединился и что в конце концов их принимают как основные истины даже очень здравые умы.

Единственное средство избежать этих заблуждений состоит в том, чтобы устранить или по крайней мере упростить насколько

возможно рассуждение, которое субъективно и которое одно может нас ввести в ошибку; чтобы подвергать его постоянной проверке опытом, чтобы придерживаться фактов, которые, будучи даны природой, не могут нас обмануть; искать истину только в естественной связи опытов и наблюдений, подобно тому, как математики приходят к решению задачи путем простого сопоставления данных, сводя рассуждения к настолько простым действиям и кратким суждениям, что они никогда не теряют очевидности, служащей им путеводителем.

Будучи убежденным в этих истинах, я поставил себе законом всегда следовать от известного к неизвестному, не делать никаких выводов, которые не вытекают непосредственно из опытов и наблюдений, и сопоставлять химические факты и истины в таком порядке, который наиболее облегчает их понимание начинающим.

Следуя этому плану, я не мог уклониться от общепринятых путей. И действительно, все курсы и учебники химии имеют тот общий недостаток, что с первых же шагов предполагается обладание сведениями, которые учащийся или читатель должен приобрести лишь на последующих уроках. Почти во всех этих курсах начинают с рассуждений о началах тел, с объяснения таблицы сродства, не замечая, что с первого же дня приходится делать обзор главнейших химических явлений, пользоваться выражениями, значение которых не было точно определено, и предполагать, что знание уже приобретено теми, которых лишь собираются обучать. Поэтому общеизвестно, что из первоначального курса химии усваивают лишь очень немногое, что едва хватает целого года, чтобы приучить ухо к языку, глаз — к приборам и что немыслимо подготовить химика меньше чем в три или четыре года.

Эти неудобства зависят не столько от существа дела, сколько от системы преподавания. Это побудило меня дать химии такое направление, которое, как мне кажется, более соответствует природе. Я не скрывал от себя, что, желая избежать одних затруднений, встретился с другими и мне не удалось полностью их преодолеть. Но думаю, что оставшиеся трудности связаны не с принятым мной порядком изложения, но скорее вытекают из того несовершенного состояния, в котором еще находится химия. В этой науке еще много пробелов, нарушающих непрерывность цепи фактов и требующих затруднительных и нелегких согласований. Она не имеет преимущества быть такой совершенной наукой, как элементарная геометрия, все части которой тесно связаны между собой. Но в то же время ее (химии) современное развитие так стремительно, в современной теории факты так удачно располагаются, что мы можем надеяться даже в наши дни увидеть значительное ее приближение к той степени совершенства, какой она способна достичь.

Строгий закон, от которого я не должен был уклоняться, не делать никаких заключений сверх того, что дает опыт, и никогда не восполнять поспешными заключениями молчания фактов, не по-

зволил мне включить в настоящий труд ту часть химии, которая наиболее способна стать со временем точной наукой, а именно ту, которая трактует о химическом сродстве.

Отсутствие в начальном курсе химии главы о составных и элементарных частях тел неминуемо вызовет удивление, но я позволю себе здесь заметить, что стремление считать все тела природы состоящими лишь из трех или четырех элементов происходит от предрассудка, перешедшего к нам от греческих философов. Предположение о четырех стихиях, которые в разнообразных отношениях составляют все известные нам тела, — чистая гипотеза, созданная воображением задолго до того, как появились первые понятия экспериментальной физики и химии. Еще не было фактов, а уже создавались системы; теперь же, когда факты собраны, кажется, будто мы стараемся их отвергнуть, когда они не согласуются с нашими предвзятыми мнениями.

Среди проповедующих теорию четырех стихий нет ни одного химика, который под давлением фактов не должен был признать большее число элементов. Первые химики, писавшие начиная с эпохи Возрождения, рассматривали серу и соль как простые вещества, входящие в состав большого числа тел, и признавали таким образом существование шести элементов вместо четырех. Бехер допускал три земли, от сочетания которых в различных отношениях, по его мнению, происходит различие, существующее между металлами. Шталь изменил эту систему; все химики, следовавшие за ним, позволяли себе вносить в нее изменения и даже выдумывать новые системы. Но все они подчинялись духу своего времени, довольствовались утверждениями без доказательств или же часто считали доказательствами малообоснованные предположения.

Все, что можно сказать о числе и природе элементов, по моему мнению, сводится к чисто метафизическим спорам; это неопределенные задачи, допускающие бесчисленное множество решений, из которых по всей вероятности ни одно в частности не согласуется с природой. Итак, я скажу лишь, что если названием элементов обозначать простые и неделимые молекулы, составляющие тела, то, вероятно, мы их не знаем; если же, напротив, мы свяжем с названием элементов или начал тел представление о последнем пределе, достигаемом анализом, то все вещества, которых мы еще не смогли никаким способом разложить, являются для нас элементами; но не потому, что мы могли бы утверждать, что эти тела, рассматриваемые нами как простые, не состоят из двух или даже большего числа начал, но так как эти начала никак друг от друга не отделяются, или, вернее, потому, что мы не имеем никаких средств их разделить, эти тела ведут себя, с нашей точки зрения, как простые, и мы не в праве считать их сложными до тех пор, пока опыт или наблюдения не докажут нам этого.

Эти соображения о ходе представлений, естественно, относятся и к выбору слов, которые должны их выражать. Руководствуясь

работой, сделанной совместно Морво, Бертолле, Фуркруа и мною в 1787 г. по химической номенклатуре, я обозначил, насколько было возможно, простыми словами простые вещества, и им-то прежде всего пришлось дать названия. Можно напомнить, что мы старались по возможности сохранить для всех этих веществ общепринятые названия. Мы позволили себе изменить их лишь в двух случаях; во-первых, в отношении новооткрытых веществ, еще не получивших названий или получивших недавно названия, еще не признанные всеми; во-вторых, когда принятые названия, старинные или современные, по нашему мнению, могли бы вызвать явно неправильные представления, когда они давали возможность смешать вещество, ими обозначаемое, с другими веществами, обладающими другими или противоположными свойствами. В этих случаях мы, не задумываясь, давали им новые названия, заимствуя их главным образом из греческого языка. Мы давали названия так, чтобы они выражали наиболее общее, наиболее характерное свойство вещества; мы нашли в этом способ помочь памяти начинающих, которые с трудом запоминают новое слово, когда оно совершенно лишено смысла, и приучить их с самого начала не пользоваться словами, с которыми не было бы связано определенное представление.

Что касается тел, образованных путем соединения нескольких простых веществ, то мы их обозначили названиями, сложными как и сами вещества. Но так как число бинарных соединений уже весьма значительно, то мы впали бы в беспорядок и путаницу, если бы не прибегали к установлению классов. Название классов и родов в естественной классификации понятий выражает свойство, общее большому числу индивидов. Название же вида, напротив, указывает на частные свойства, присущие исключительно данной группе индивидов.

Эти различия созданы не одной только метафизикой, как можно было бы думать, они созданы самой природой. Ребенок называет словом «дерево» первое дерево, которое мы ему показываем. Второе дерево, которое он видит потом, вызывает у него то же представление, и он дает ему то же название, равно как и третьему и четвертому. Итак, слово «дерево», данное сперва одному индивиду, становится для него названием класса или рода, абстрактным понятием, которое охватывает все деревья вообще. Но когда мы обратим его внимание на то, что не все деревья служат для одной и той же цели, что не все они приносят одинаковые плоды, он скоро научится их различать особыми частными названиями. Эта логика одинакова для всех наук; естественно, она приложима и к химии.

Кислоты, например, состоят из двух веществ, из числа тех, которые мы считаем простыми; одного, которое определяет кислотность и которое обще им всем — от этого вещества должно быть произведено название класса или рода; другого, которое свойственно каждой кислоте в отдельности, которое отличает одну от другой — от него и должно происходить видовое название.

Но в большинстве кислот оба составляющих начала, окисляющее и окисленное, могут находиться в различных отношениях, которые все отвечают точкам равновесия или насыщения, как это наблюдается в серной и сернистой кислотах; мы выразили эти оба состояния одной и той же кислоты, соответственно изменяя окончания видового названия.

Металлы, подвергнутые одновременному действию воздуха и огня, теряют свой металлический блеск, увеличиваются в весе и принимают землистый вид; в этом состоянии они, как и кислоты, содержат одно начало, общее всем, и другое, частное, свойственное каждому. Мы должны были поместить их все в один класс под родовым названием, произведенным от их общего начала. Таким названием мы избрали слово «окись» (oxide): затем мы разграничили их друг от друга, придав каждой название металла, от которого она произошла.

Номенклатура соединений, состоящих из трех простых веществ, представляла несколько больше затруднений вследствие числа составляющих и особенно потому, что нельзя выразить природу составляющих их начал, не употребляя более сложных названий. В телах этого класса, как, например, в нейтральных солях, нам приходилось принимать в соображение: 1) окисляющее начало, общее для них всех; 2) окисляемое начало, которое характеризует входящую в них кислоту; 3) основание соли, землистое или металлическое, определяющее частный вид соли. Мы заимствовали название каждого класса солей от названия окисляемого начала, общего для всех индивидов данного класса; затем мы отличили каждый вид названием землистого или металлического основания соли, которое для него характерно.

Соль, хотя и состоящая из трех одинаковых начал, может встречаться в совершенно различных видах, вследствие только одного различия в их пропорциях. Принятая нами номенклатура была бы несовершенна, если бы не выражала этих различных состояний, и мы достигли этого главным образом посредством изменения окончаний, которые мы сделали однообразными для одинаковых состояний различных солей.

Наконец мы пришли к тому, что по одному слову мы узнаем сразу, какое горючее вещество входит в соединение, о котором говорится; входит ли это горючее вещество в соединение с окисляющим элементом и в какой пропорции; в какой именно форме входит данная кислота, с какими основаниями она соединена; имеем ли мы вполне насыщенное соединение; что имеется в избытке — кислота или основание.

Понятно, что было невозможно удовлетворить этим различным требованиям, не затрагивая порой принятых обычаев и не принимая наименований, казавшихся с первого взгляда грубыми и варварскими; но мы наблюдали, что ухо скоро привыкает к новым словам, особенно когда они связаны с общей рациональной системой. Сверх того, названия, применявшиеся до нас, как: альгаротов

порошок[1], алембротова соль[2], помфоликс[3], фагеденическая вода[4], минеральный турпет[5], колькотар[6] и многие другие ни более грубы, ни более необыкновенны. Надо обладать навыком и хорошей памятью, чтобы запомнить названия, которыми обозначаются некоторые вещества, и особенно знать, к какому роду соединений они относятся. Такие названия, как масло виннокаменное через осырение[7], купоросное масло[8], мышьяковое масло[9], сурьмяное масло[10], цинковые цветы[11] и т д., еще более ошибочны как порождающие неправильные понятия, так как, собственно говоря, в царстве минералов, а особенно в царстве металлов, не существует ни масел, ни цветов, тем более что вещества, которые обозначаются этими обманчивыми названиями, являются сильными ядами.

Когда мы напечатали наш «Опыт химической номенклатуры», нас упрекали в том, что мы изменяем язык, на котором говорили наши учителя, создавшие ему славу и оставившие его нам в наследство. Пожалуй, было больше оснований упрекать меня в том, что я не дал в сочинении, предлагаемом публике, исторического обзора взглядов моих предшественников, что я изложил свои воззрения, не обсуждая чужих. Из этого заключили, что я не всегда воздавал своим собратьям по науке, а еще менее иностранным химикам должную оценку, которая, однако, всегда входила в мои намерения. Но прошу читателя принять в соображение, что если начальный учебник загромождать цитатами, если заниматься в нем длинными рассуждениями об истории науки и о работах тех, кто ее преподавал, то можно потерять из вида истинную поставленную себе цель и создать книгу, чтение которой будет бесконечно скучным для начинающих. Из начального курса не следует делать ни истории науки, ни истории человеческой мысли; он должен быть

---

[1] *Альгаротов порошок* — хлорокись сурьмы $SbOCl$.

[2] *Алембротова соль* — двойной хлорид аммония и ртути $NH_4Cl \cdot HgCl_2$ или смесь равных частей NH_4Cl и $HgCl_2$.

[3] *Помфоликс* — хлопьевидный оксид цинка ZnO, полученный при горении цинка на воздухе.

[4] *Фагеденическая вода* — фармацевтический препарат, который приготовляли, смешивая известковую воду с раствором хлорида ртути (II). Содержал мелкодисперсный желтый оксид ртути HgO.

[5] *Минеральный турпет* — основной сульфат ртути (II) желтого цвета; вероятный состав $HgSO_4 \cdot 2HgO$.

[6] *Колькотар* — оксид железа (III) Fe_2O_3, полученный прокаливанием железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при доступе воздуха.

[7] *Масло виннокаменное через осырение* — насыщенный раствор поташа K_2CO_3, полученного прокаливанием кислого тартрата калия («винного камня») Поташ на сыром воздухе расплывается в маслообразную жидкость; отсюда — название препарата.

[8] *Купоросное масло* — концентрированная серная кислота, которую получили перегонкой железного купороса.

[9] *Мышьяковое масло* — хлорид мышьяка (III) $AsCl_3$ — бесцветная маслообразная жидкость.

[10] *Сурьмяное масло* — хлорид сурьмы (III) $SbCl_3$ — бесцветное вещество консистенции коровьего масла.

[11] *Цинковые цветы* — оксид цинка ZnO.

доступным и ясным и не содержать ничего, могущего отвлекать внимание. Это путь, который следует постоянно сглаживать, на котором не следует оставлять никаких препятствий, могущих причинить малейшую задержку. Науки сами по себе уже представляют достаточно трудностей, даже если не вносить в них ничего постороннего. Химики, впрочем, легко увидят, что в первой части я пользовался почти только своими собственными опытами. Если местами и может случиться, что я привожу, не указывая источника, опыты или взгляды тех, кто принял те же принципы, что и я, то это следствие нашего общения, взаимного обмена мыслями, наблюдениями, взглядами, благодаря чему у нас установилась известная общность воззрений, при которой нам часто самим трудно было разобраться, кому что собственно принадлежит. Все сказанное выше о порядке, которому я старался следовать в расположении доказательств и понятий, относится лишь к первой части настоящего труда; в ней одной заключается вся применяемая мною теория; ей одной я стремился придать возможно более простую форму.

Вторая часть состоит главным образом из таблиц названий нейтральных солей. Наконец, в третьей части я дал подробное описание всех относящихся к современной химии приемов. Появление подобного рода труда, кажется, давно считалось желательным. Легко заметить, что эта третья часть не могла быть заимствована из каких-либо сочинений и что в основных ее разделах мне мог помочь только мой собственный опыт.

Я закончу, приведя дословно несколько мест из «Логики» Кондильяка: «Вместо того, чтобы наблюдать вещи, которые мы желали познать, мы предпочли их воображать. Идя от одного ложного предположения к другому, мы заблудились среди множества ошибок; когда же эти ошибки превратились в предрассудки, мы их приняли за основные положения; таким образом, мы все больше и больше сбивались с правильного пути. В конце концов мы стали рассуждать не иначе, как на основе приобретенных нами дурных привычек. Умение злоупотреблять словами, не понимая как следует их смысла, считалось нами искусством рассуждать. Когда дело дошло до такого положения, когда ошибки накопились в таком множестве, есть только одно средство восстановить порядок в нашей способности мыслить: забыть все, чему мы научились, начать наши мысли с их зарождения, проследить их происхождение, и переделать, как говорит Бэкон, человеческий интеллект.

Применить это средство тем труднее, чем люди считают себя образованнее. А потому сочинения, в которых наука излагается с особенной ясностью, точностью и последовательностью, будут доступны не всем. Те, кто ничему не учился, поймут их, пожалуй, лучше, чем те, кто учился многому а тем более те, кто писал много ученых сочинений».

(«Успехи химии», 1943, т. 12, вып. 5, стр. 359—367)

С. А. Погодин

ИЗ ИСТОРИИ ХИМИЧЕСКОГО ЯЗЫКА

Химия, подобно каждой науке, имеет свой «профессиональный» язык. Химический язык уходит своими корнями в глубокую старину. Уже в древнем Египте для обозначения некоторых веществ применялись особые иероглифы, т е. символические изображения. На стенах и колоннах древнеегипетских дворцов и храмов можно видеть знаки воды (две или три волнистые черты одна под другой), золота (кружок с точкой в центре, кружок с лучами), серебра (лунный серп). В дошедших до нас немногих древних рукописях, содержащих химические сведения, имеются знаки металлов, минералов, сплавов и др. Все эти знаки носят характер идеограмм — выражают целые слова или понятия, а не звуки или слоги.

Подобными же идеографическими знаками широко пользовались и средневековые алхимики. Кроме того, они прибегали к аббревиатурам — буквенным сокращениям названий (обычно латинских) веществ, аппаратуры, операций.

Число алхимических знаков достигало нескольких тысяч, причем для одного и того же вещества существовали десятки знаков (например, около 60 для ртути, до 50 для меди). Нередко одними и теми же (или очень похожими по начертанию) знаками обозначались совершенно различные вещества. Разобраться в таком хаосе было чрезвычайно трудно. Тем не менее алхимики и даже химики второй половины XVIII в. упорно придерживались этих знаков. Один из видных ученых того времени, шведский химик и минералог И. Г. Валлериус (1709—1785) так писал о пользе старинных химических знаков: 1) они не делают общедоступным то, что древние авторы желали сохранить в тайне; 2) не позволяют знахарям и шарлатанам узнать состав лекарств; 3) скрывают от больных средства, прописываемые им врачами; 4) дают возможность писать сокращенно[1].

На рисунке 25 изображены некоторые химические знаки XVII—XVIII вв. Расшифровка этих знаков и перевод латинских названий веществ даны в таблице. Прежде всего обращает на себя внимание большое разнообразие и произвольный характер старинных химических знаков. Тем не менее химики того времени пытались дать знакам некое обоснование. Самые древние знаки семи металлов обычно считали тождественными со знаками семи планет древнего мира и средних веков. Знаки золота (Солнца) и серебра (Луны) понятны без пояснений. Знаки других металлов принято считать атрибутами мифологических божеств: ручное зеркало Венеры (медь), щит и копье Марса (железо), трон Юпитера (олово), коса Сатурна (свинец), жезл Меркурия (ртуть). Однако в химической литературе

[1] J. G. Wallerius. Physische Chemie, t. 1. Gotha, 1761 s. 47.

SCHEMA MATERIALIUM	PRO	LABORATORIO PORTATILI. F:X.							
I	MINERÆ								
II	METALLA	☉	☾	♀	♂	♃	♄	☿	
III	MINERALIA	♁	Bismuth	Zinck	Marcasit	Kobolt	Zaffra	Magnesia	Magnes
IV	SALIA	⊖	⦶		○	✳		Borax	Chrijsocolla
V	DECOMPOSITA			o—o					
VI	TERRÆ	⊕	Crocus ♂	Crocus ♀	Vitrum ♁	Vitrum ♄	Minium Lithargirium	Cadmia Tutia	Ochra Schmalta
VII	DESTILLATA			Sp⊖	Sp⦶	SpV			
VIII	OLEA					Butyr ♁	Liquor Silicum	Ol. Thereberd	
IX	LIMI	C·V·Ψ	Arrna ∴ Cineres—E	Creta Rubrica	Terra Sigillata Bolus	Hamatites Smiris	Talcum	Granati	Asbestus
X	COMPOSITIONES	Fluxus Niger	Fluxus Albus	Cera Tinctoria	Coloriza	Decoctio	Tirapelle		

Рис. 25. Алхимические знаки и названия.

XVII—XVIII вв. часто встречается другое объяснение. Его авторы исходят из положения, что круг — символ совершенства, неизменяемости, а крест — символ несовершенства, изменяемости. Золото — совершеннейший, неизменяемый металл, изображается кругом; точка в его центре означает, что любой другой металл содержит золото в потенции, т. е. может быть превращен в золото, подобно тому как из зерна может вырасти растение. Серебро менее совершенно, поэтому его знак состоит из двух неполных окружностей. Медь еще менее совершенна, на что указывает крест под кругом. На то же указывает и обращенный вбок (иногда вверх) неполный крест с наклонными ветвями в знаке железа. Знаки олова и свинца, состоящие из сочетаний креста с отрезком окружности, также говорят о несовершенстве этих металлов. Наконец, круг в знаке ртути символизирует ее близость к золоту, но полуокружность наверху и крест внизу указывают на несовершенство ртути. Знак воды — треугольник, обращенный вершиной вниз, в сочетании с прописными латинскими буквами *F*, *R* (рис. 25), означает соответственно крепкую водку (aqua fortis), т. е. азотную кислоту, царскую водку (aqua regis), т. е. смесь соляной кислоты с азотной, и дождевую воду (aqua pluvialis).

Некоторые знаки являются типичными пиктограммами, упрощенными рисунками соответствующих объектов, например, знак жидкого масла, состоящий из трех круглых капель (рис. 25), мертвой головы (остатка после перегонки), реторты, песка. Буквенные сокращения применяются и отдельно (рис. 25), и в сочетании с другими знаками. Например, аббревиатура спирта Sp. (лат. spiritus) в сочетании со знаками купороса, серы, поваренной соли и селитры (рис. 25) означает спирты: купоросный, серный (разбавленная серная кислота), соляный (соляная кислота), селитряный (азотная кислота).

Во второй половине XVIII в. шведские, французские, немецкие и английские ученые пытались упорядочить старинные химические знаки. Однако эти попытки не удались, так как стремление иметь для каждого вещества особый знак сделалось практически неосуществимым вследствие открытия многих новых веществ.

Классификация веществ по случайным признакам привела к тому, что в одну и ту же группу вошли вещества, несхожие между собой. Например, спиртами назывались все легколетучие жидкости. В эту категорию попали концентрированные кислоты: соляная (соляной спирт), азотная (крепкая водка, селитряный спирт), их смеси (царская водка), разбавленная серная кислота (купоросный спирт, серный спирт), водный аммиак (мочевой спирт). К маслам причислялись все маслообразные вещества, жидкие и твердые: растительные масла, концентрированная серная кислота (купоросное масло, серное масло), вонючее виннокаменное масло (неприятно пахнущий продукт сухой перегонки винного камня), масло виннокаменное через осырение (расплывшийся поташ), сурьмяное масло (хлорид сурьмы (III) $SbCl_3$), кремнистая жидкость (жидкое стекло, т. е. водный раствор метасиликата калия K_2SiO_3 или натрия Na_2SiO_3), терпентинное масло (скипидар). В знаки перечисленных веществ неизменно входили либо три кружка (обозначение масла), либо аббревиатура Ol (лат. oleum — масло).

Мы незаметно перешли к названиям, применявшимся в старинной химии для обозначения веществ. Приведенные примеры показывают, как произвольны и нецелесообразны были эти названия. Их давали по самым различным признакам: по названиям планет («сатурнова соль» — ацетат свинца $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ и его нитрат $Pb(NO_3)_2$), по именам ученых («сильвиева соль» — хлорид калия KCl, «глауберова соль» $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), по названию местности («эпсомская соль» $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), по медицинскому действию («рвотный камень» — антимонилтратрат калия $K[C_4H_2O_6Sb(OH)_2] \cdot \cdot 1/2H_2O$), по способам получения («купоросное масло» — концентрированная серная кислота, полученная сухой перегонкой железного купороса), по внешнему виду («философская шерсть» — оксид цинка ZnO, получающаяся в виде белых хлопьев при горении цинковых паров на воздухе), цвету («железный шафран» — оксид железа (III) Fe_2O_3, «медный шафран» — оксид меди (I) Cu_2O), вкусу («горькая соль» $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), запаху («вонючее виннокаменное

Перечень материалов для переносной лаборатории

I	Руды	Марказит	Аурипигмент	Королек					
II	Металлы	Золото	Серебро	Медь	Железо	Олово	Свинец	Ртуть	
III	Минералы	Антимоний	Висмут	Цинк	Марказит	Кобальт	Цафра	Магнезия	Магнит
IV	Соли	Поварен-ная соль	Селитра	Купорос	Квасцы	Нашатырь	Винный камень	Бура	Хризоколла
V	Преслож-ные тела	Сулема	Каломель	Реальгар	Белый мышьяк	Сера	Киноварь		
VI	Земли	Медная зелень	Железный шафран	Медный шафран	Сурьмяное стекло	Свинцовое стекло	Сурик Свинцовый глёт	Кадмия Туция	Охра Смальта
VII	Дистиллаты	Крепкая водка Царская водка	Купорос-ный спирт Серный спирт	Соляной спирт	Селитря-ный спирт	Винный спирт	Виннока-менный спирт	Перегнан-ный уксус	Мочевой спирт
VIII	Масла	Купоросное масло Жидкое масло	Серное масло	Вонючее виннока-менное масло	Масло вин-нокаменное через осы-рение	Сурьмяное масло	Кремнис-тая жид-кость	Терпентин-ное масло	
IX	Рыхлые земли	Жженая известь	Песок Зола	Мел Красная охра	Клейменая глина Болюс	Гематит Наждак	Тальк	Гранаты	Асбест
X	Составы	Черный флюс	Белый флюс	Восковая краска	Колориза	Отвар	Трепел (?)		

Пояснения терминов. *Марказит* — природные сульфиды (колчеданы), иногда висмут. *Аурипигмент* — природный сульфид мышьяка (III) As_2S_3 золотисто-желтого цвета. *Королёк* — небольшой слиток металла. *Антимоний* — природный сульфид сурьмы Sb_2S_3. *Кобальт* — кобальтовый блеск (Co, Fe) AsS, также шпейсовый кобальт (Co, Ni, Fe) As_2. *Цафра* — продукт обжига кобальто-мышьяковых минералов, состоящий из нечистого CoO. *Магнезия*: 1) черная магнезия — природный MnO_2; 2) белая магнезия — минерал магнезит $MgCO_3$. *Магнит* — магнитный железняк Fe_3O_4. *Винный камень* — нечистый кислый тартрат калия $KHC_4H_4O_6$. *Хризоколла* — припой или флюс, применяемый при паянии золота. *Сулема* — хлорид ртути $HgCl_2$. *Каломель* — хлорид ртути Hg_2Cl_2. *Реальгар* — темно-красный природный сульфид мышьяка As_4S_4. *Белый мышьяк* — мышьяковистый ангидрид As_2O_3. *Киноварь* — красный сульфид ртути HgS. *Медная зелень* — основной карбонат меди. *Железный шафран* — оксид железа Fe_2O_3. *Медный шафран* — оксид меди Cu_2O. *Сурьмяное стекло* — сплавленный оксид сурьмы Sb_2O_3. *Свинцовое стекло* — оксид свинца, сплавленный в глиняном тигле. *Сурик* Pb_3O_4. *Свинцовый глет* PbO. *Кадмия, туция* — нечистый оксид цинка. *Охра* — землистого вида минерал, желтого или красно-желтого цвета, состоит из оксида железа с глинистыми примесями. *Смальта* — стекловидная темно-синяя масса, получаемая сплавлением цафры с песком и поташом; применяется как краска.

Термины граф VII и VIII пояснены в тексте.

Болюс — жирная глина, применявшаяся как лечебное средство. *Клейменая глина* — лепешки из болюса с клеймом (печатью) изготовителя. *Гематит* (кровавик) — природный Fe_2O_3; его порошок вишнево-красного цвета применяется для полирования металлов. *Наждак* — минерал, состоящий главным образом из Al_2O_3, абразивный материал. *Тальк* — природный силикат магния состава $Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$, мелкочешуйчатый порошок. *Черный флюс* — продукт вспышки смеси 2 частей винного камня с 1 частью селитры, состоит из смеси K_2CO_3 с углем. *Белый флюс* — продукт вспышки смеси равных количеств винного камня и селитры, состоит почти нацело из K_2CO_3. Оба флюса применялись в пробирном анализе. *Колориза* (или колориций) — состав для травления поверхности металлических изделий перед золочением через амальгаму золота.

масло»). Нередко одно и то же вещество имело много названий (например, для поташа их было свыше десяти); иногда совершенно различные вещества носили одинаковое название (магнезией называли и природный оксид марганца MnO_2, и природный карбонат магния $MgCO_3$, а также его оксид MgO).

Основным пороком старинной химической номенклатуры было отсутствие всякой системы в образовании названий. Во второй половине XVIII в. Т. Бергман (1735—1784) в Швеции и Л. Б. Гитон де Морво (1737—1816) во Франции выступили с предложениями упорядочить химическую номенклатуру. Не входя в подробности, отметим только, что эти ученые рекомендовали по образцу естественно-научной номенклатуры К. Линнея давать солям названия, указывающие на вид основания и на род кислоты. Например, соли купоросной, т. е. серной кислоты, назывались купоросами (железный, медный, цинковый), соли селитряной, т. е. азотной кислоты, — селитрами и т. п.

В 1787 г. преобразование химии, начатое А. Лавуазье, было близко к завершению. Оставалось лишь выработать систему рациональных названий. С этой целью при Парижской Академии наук организовали комиссию под председательством А. Лавуазье; в ней

участвовали Л. Б. Гитон де Морво, К. Л. Бертолле и А. Ф. Фуркруа. В том же году комиссия опубликовала книгу «Метод химической номенклатуры», в которой изложены классификация веществ и принципы составления их названий.

По новой химической номенклатуре вещества делятся на простые и сложные. Для сложных веществ, состоящих из двух простых, устанавливаются названия из двух слов: одно из них обозначает принадлежность данного «индивида» к определенному классу или роду, другое — к определенному виду. Например, все кислоты, по представлениям А. Лавуазье, состоят из кислорода — начала кислотности и «основания» или «радикала» кислоты — азота, серы, фосфора, углерода и др. Поэтому названия кислот составляются из существительного «кислота» и прилагательного, образованного от названия радикала с окончанием -ique (по-русски «-ная», например, серная кислота). Если известны для одного и того же радикала две кислоты, то видовое название «менее насыщенной» кислородом получает окончание -eux (по-русски «-истая», например, сернистая кислота). Каждая средняя или нейтральная соль также имеет название, указывающее и родовую, и видовую принадлежность соли. Видовое название имеет окончание «-ат» или «-ит». Например, соли серной кислоты имеют родовое название «сульфаты», сернистой кислоты — «сульфиты». Видовые названия производятся от названия основания соли: сульфат магнезии, сульфат барита, сульфат извести и т. д.

Не вдаваясь в подробности, отметим, что основная мысль новой номенклатуры, заключающаяся в том, чтобы каждый химический индивид имел одно определенное название, характеризующее его химическую функцию и состав, оказалась весьма плодотворной. Она внесла порядок и стройность в обозначения веществ, позволила систематизировать громадный фактический материал, чрезвычайно облегчила изучение химии.

Однако ошибочный взгляд А. Лавуазье на кислород, как на «начало кислотности», непременно присутствующее во всех кислотах, получивший отражение в номенклатуре, направил на долгие годы науку по ложному пути. Много усилий и времени потребовалось, чтобы преодолеть идущее от А. Лавуазье убеждение в том, что соляная и плавиковая кислоты состоят из соединений «муриевого» и «плавикового» радикалов. Не менее, если не более, трудно вошло в сознание химиков убеждение, что все кислоты содержат водород, способный замещаться металлом с образованием солей, и что «кислоты» А. Лавуазье на самом деле ангидриды кислот. Мы не будем рассматривать дальнейшие изменения, дополнения и улучшения этой номенклатуры. Достаточно сказать, что ее основные положения сохранились до нашего времени.

Наряду с созданием рациональной химической номенклатуры в конце XVIII и начале XIX в. произошла замена старинной алхимической символики системой химических знаков и формул, имеющих не только качественное, но и количественное значение.

Первыми в этом направлении явились химические знаки Дальтона. Атом каждого элемента изображается кружком, внутри которого вписаны либо черточки и точки, либо начальные буквы английских названий элементов (I, iron — железо; Z, zinc — цинк; C, copper — медь; S, silver — серебро; P, platinum — платина; G, gold — золото). Каждому знаку соответствует относительное количество элемента, равное его атомному весу. Состав сложных веществ — количественный и качественный — изображается формулами, показывающими, из скольких атомов каждого элемента образовано соединение. Например, из формул окиси углерода ●○ и двуокиси углерода ○●○ видно, что на один атом углерода приходится или один атом кислорода, или два атома кислорода.

Знаки Дальтона хотя и получили некоторое распространение, но были неудобны для печатания и приводили к громоздким, трудным для восприятия формулам. Поэтому шведский химик Я. Берцелиус (1779—1848) предложил чисто буквенную систему химических знаков. Она оказалась настолько удобной, что в своих главных чертах сохранилась до наших дней.

В статье 1814 г. Я. Берцелиус пишет, что химические знаки не должны уродовать типографский набор. Знаки атомов элементов состоят либо из первой буквы их латинских названий, либо из той же буквы и одной из следующих, например: C, carboneum (углерод); Co, cobaltum (кобальт); Cu, cuprum (медь); S, sulfur (сера);

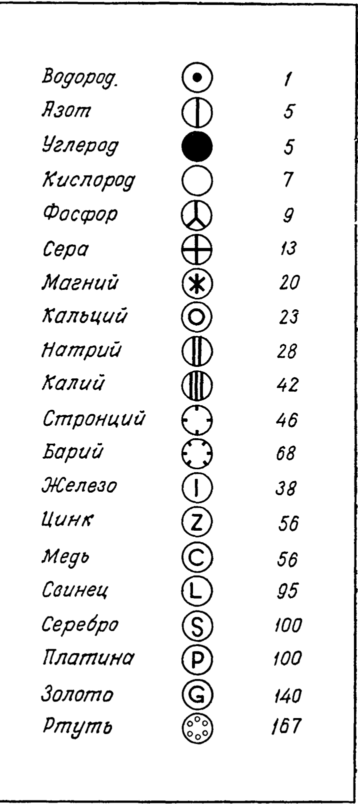


Рис. 26. Таблица символов химических элементов и их атомных весов по Дальтону.

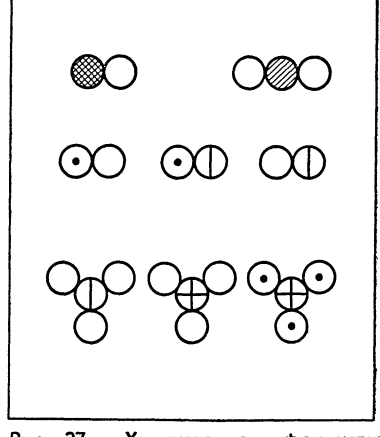


Рис. 27. Химические формулы Дальтона.

Sb stibium (сурьма); Si, silicium (кремний); Sn, stannum (олово). Формулы соединений «первого порядка» (т. е. образованных двумя элементами) составляются из знаков элементов, соединенных знаком сложения; число атомов каждого элемента первоначально писали перед его знаком, затем — слева сверху. Современное написание этого числа — справа снизу знака элемента предложил в 1834 г. немецкий химик Ю. Либих (1803—1873). Вместо знака кислорода O Я. Берцелиус ставил точку над знаком элемента; число точек показывало число атомов кислорода. Таким образом, формулы CO и CO_2 писали так:

$$C + O; \quad C + 2O; \quad CO; \quad CO^2; \quad \dot{C}, \quad \ddot{C}$$

Я. Берцелиус считал соли соединениями «второго порядка», образованными сочетанием оснований (основных окислов) с кислотами (ангидридами кислот). В соответствии с этим он называл сульфит и сульфат кальция, $CaSO_3$ и $CaSO_4$, сульфитом и сульфатом извести и писал их формулы следующим образом:

$$CaO + SO^2, \quad CaO + SO^3 \text{ или } \dot{Ca}\ddot{S}, \quad \dot{Ca}\dddot{S}$$

Такое написание формул солей сохранилось до 1860—1870 гг., когда постепенно было принято представление о кислотах как соединениях, содержащих водород, способный замещаться металлом с образованием солей. Соответственно изменились и названия солей. Например, $CaSO_3$ и $CaSO_4$ стали называть сульфитом и сульфатом кальция. Русская химическая номенклатура до реформы А. Лавуазье была в таком же хаотическом состоянии, как и западноевропейская. В начале XIX в. академик В. М. Севергин (1765—1826) заложил основы русской химической номенклатуры по системе А. Лавуазье. В. М. Севергин и другие ученые создали чисто русские названия простых и сложных веществ, например, кислотвор, водотвор, позднее кислород и водород. Делались попытки переименовать на русский лад и другие элементы. Например, были предложены кремнезёмий (Si), глинозёмий, глиний (Al), известковий (Ca), горькозёмий (Mg), содий (Na), поташий (K). Из них жизнеспособным оказалось только одно (да и то в сокращенном виде) — кремний.

Не привились и псевдорусские названия солей, которые предложил в 1807 г. академик А. Н. Шерер: серник известковистый для $CaSO_3$, серняк известковистый для $CaSO_4$, угляк известковистый для $CaCO_3$.

В 1831—1833 гг. академик Г. И. Гесс опубликовал свой учебник «Основания чистой химии», в котором систематически провел номенклатуру Я. Берцелиуса, приспособив ее к морфологии русского языка. В частности, он составлял названия солей из наименований основного и кислотного окислов. Например, сернистокислая известь для $CaSO_3$, сернокислая известь для $CaSO_4$, сернокислая закись железа для $FeSO_4$, сернокислая окись железа для $Fe_2(SO_4)_3$.

Д. И. Менделеев, будучи сторонником унитарного учения, уже в 1861 г. начал называть соли прилагательными, составленными из наименований металла и кислоты. Например, сернистокальциевая соль $CaSO_3$, сернокальциевая соль $CaSO_4$, серножелезистая соль $FeSO_4$, серножелезная соль $Fe_2(SO_4)_3$. Он справедливо возражал против таких названий, как сернокислое железо закиси и т. д., видя в них как бы возврат к воззрениям Я. Берцелиуса. Номенклатура Д. И. Менделеева продержалась у нас вплоть до 1930 г.

Русское химическое общество, основанное в 1868 г. (ныне Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева), неоднократно создавало комиссии для разработки рациональной русской химической номенклатуры. Первая такая комиссия была избрана в 1869 г. в составе А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева и Ф. Н. Савченкова. При обсуждении вопроса в комиссию поступило курьезное предложение составлять названия соединений наподобие имен, отчеств и фамилий. Например, калий хлорович KCl, калий хлорович кислов KClO, калий хлорович трехкислов $KClO_3$. Комиссия, пришла к выводу, что существенной необходимости в радикальном изменении химической номенклатуры в настоящее время нет. Много лет спустя, по предложению Международной ассоциации химических обществ, основанной в 1912 г., Отделение химии Русского физико-химического общества избрало комиссию по неорганической номенклатуре в составе А. И. Горбова, Н. С. Курнакова и Л. А. Чугаева. В дальнейшем РХО и ВХО неоднократно возвращались к вопросам химической номенклатуры, но каких-либо решений принято не было.

В 1957 г. Секция неорганической химии Международного союза чистой и прикладной химии приняла «Окончательные правила неорганической химической номенклатуры» (опубликованы в 1959 г.). Они были переработаны применительно к русскому языку Б. В. Некрасовым и Г. П. Лучинским. Основы этой номенклатуры излагаются во всех новейших учебниках[1]. Однако наряду с новой, рациональной номенклатурой продолжают широко применяться и прежние названия. Здесь необходимо напомнить слова Д. И. Менделеева, написанные в 1869 г.: «Употребляя хотя и рациональные, но, однако, необычные названия, всякий рискует быть непонятым, не только теми, кто начинает изучение, но и теми, которые уже знакомы с предметом»[2].

---

[1] См.: Б. В. Некрасов. Основы общей химии, т. 1, изд. 2. М., «Химия», 1969, стр. 479.

[2] Д. И. Менделеев. Соч., т. 13. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 286.

III. КИСЛОРОД, ВОЗДУХ, ГОРЕНИЕ

Л. П. Петров

ДАВНО ЛИ ИЗВЕСТЕН СОСТАВ ВОЗДУХА

При слове «воздух» большинству из нас невольно приходит на ум, быть может, несколько наивное сопоставление: воздух — это то, чем дышат. В этимологическом словаре русского языка указывается, что слово «воздух» заимствовано из церковнославянского языка, в котором «въздоухъ» является производным от слов «вздохнуть», «воздыхать», т. е. то, чем дышат.

С точки зрения биологической, воздух, следовательно, является средой для поддержания жизни. Если человек может прожить несколько недель без пищи и несколько дней без воды, то срок его жизни без воздуха исчисляется минутами.

Для физиков воздух — это прежде всего земная атмосфера и газовая оболочка, окружающая землю. Атмосферой принято считать ту область вокруг земли, в которой газовая среда вращается вместе с Землей как единое целое. Масса атмосферы составляет около $3{,}15 \div 5{,}15 \cdot 10^{15}$ *т* и находящийся над землей воздух давит на нее с силой более одного килограмма на каждый квадратный сантиметр поверхности. Если мы не чувствуем этого огромного давления, то только потому, что вся жизнь на земле развивалась на дне атмосферы, на дне воздушного океана. Так, некоторые виды морских рыб не замечают колоссальных давлений, существующих на больших глубинах.

По своему химическому составу воздух представляет сложную смесь газов, важнейшим из которых являются кислород (21%), азот (около 78%) и инертные газы: аргон, неон, гелий, криптон, ксенон (около 1%). Кроме того, воздух содержит водяные пары, оксид углерода (II) и случайные примеси водорода, озона, метана — всего около 15 различных соединений. Однако более 200 лет тому назад воздух все еще считался элементарным веществом.

Древнегреческий философ Анаксимен (560—450 до н. э.) первым предположил, что воздух является основным элементом, из которого образованы тела. Аристотель (384—322 до н. э.) считал

воздух одним из четырех начал, олицетворявшим, по его мнению, два качества: влажное и теплое. Как мы видим, представления о воздухе как индивидуальном веществе оказались устойчивыми.

Интересно отметить, что некоторые ученые древности рассматривали воздух как сложное вещество. Так, в книге китайского алхимика VIII в. Мао Хоа говорится, что атмосфера состоит из двух веществ — полного воздуха (по-видимому, азота) и неполного воздуха (очевидно, кислорода). Металлы, сера и углерод, сгорая в воздухе, соединяются с этим неполным воздухом, никогда не встречающимся в свободном виде, но присутствующим в ряде минералов.

Англичанин Роберт Хук в своей знаменитой «Микрографии» приводит теорию горения, согласно которой воздух содержит большое количество инертного вещества и, кроме того, вещество (кислород), которое находится в твердом виде в селитре.

Другой английский химик XVI в. Д. Мэйоу объяснял горение взаимодействием тел с селитряными частичками воздуха. В оставшемся воздухе вещества больше не могут гореть.

К середине XVIII столетия химики освоили основные приемы экспериментирования с твердыми и жидкими веществами, однако методы обращения с газами и в особенности способы их собирания и исследования свойств оставались неразработанными. Очевидно, что в этих условиях прийти к правильным выводам о составе воздуха было чрезвычайно сложно. Таким образом, представления ученых того времени о составе воздуха не могли быть подкреплены достаточным экспериментальным материалом и оставались не более как гениальными догадками.

В историко-химической литературе имеются указания, что датский химик Оле Борх в 1678 г. выделил газ, который по способу получения (нагревание селитры) и некоторым свойствам, вероятно, должен быть признан кислородом. О. Борх, однако, не смог изолировать полученный им газ и подробно описать его свойства.

Другой исследователь, английский ботаник Стивен Гейлс в начале XVII в. также описал кислород, который он получил из селитры. Однако он не мог допустить и мысли, что этот газ является частью воздуха. Вероятно, следует признать в качестве одного из исторических парадоксов, что тот же Гейлс вскоре изобрел остроумнсе и надежное устройство для собирания газов, получившее название пневматической ванны, — устройство, которое помогло химикам овладеть техникой работы с газами и способствовало открытию основных компонентов воздуха.

Таким образом, к середине восемнадцатого столетия складываются необходимые условия для проведения успешных работ по изучению химического состава воздуха.

Один из основоположников газовой химии шведский ученый К. Шееле (1742—1786) писал в то время: «Исследования воздуха являются в настоящее время важнейшим предметом химии. Этот упругий флюид обладает многими особыми свойствами, изучение


Карл Вильгельм Шееле (1742—1786).

которых способствует новым открытиям. Удивительный огонь, этот продукт химии показывает нам, что без воздуха он не может производиться...»[1].

К. Шееле родился в семье торговца в Штральзунде. По национальности был немцем. В 1757 г. по окончании частной школы покинул родительский дом и поступил учеником в одну из аптек в Гетеборге. Здесь он много работал в лаборатории и приобрел основательные практические познания в области химии.

В 1768 г. К. Шееле переехал в Стокгольм, а в 1770 г. — в известный университетский город Упсалу, где продолжил свое самообразование. В 1775 г. он в 32-летнем возрасте был избран членом Стокгольмской Академии наук.

Осенью 1777 г. К. Шееле приобрел аптеку в небольшом городе Чепинге и уже в полной независимости принялся за дальнейшие исследования, которые, по его выражению, «заставляли сердце смеяться». «Деятельность К. Шееле, — указывал Б. Н. Меншуткин, — вызывала изумление современников: вряд ли найдется другой химик, который за столь небольшое число лет обогатил химию таким количеством новых веществ. А. Лавуазье был самого высокого мнения о Шееле, сделавшем «множество интереснейших опытов с крайне простыми приборами, но давших точные результаты»[2]. Ранняя смерть его была вызвана, вероятно, отравлением впервые полученными им веществами, о ядовитости которых он и не подозревал — синильной кислотой (HCN) и арсином[3].

В период с 1768 по 1773 г. К. Шееле поставил серию опытов по изучению взаимодействия воздуха, находящегося в замкнутом пространстве в контакте с различными веществами: сульфидом калия, льняным маслом, раствором серы в известковой воде, и обрезками железа, увлажненными водой. Во всех случаях через несколько дней было поглощено около $^1/_4$ части исходного объема воздуха. При этом оставшийся газ оказался легче обычного воздуха и не поддерживал горения. На основании результатов экспериментов К. Шееле пришел к важному выводу, что атмосферный воздух

[1] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев. Эволюция основных теоретических проблем химии. М., «Наука», 1971, стр. 57.

[2] Б. Н. Меншуткин. Химия и пути ее развития. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937, стр. 110

[3] *Арсины* — органические производные гидрида мышьяка AsH_3.

состоит, главным образом, из двух видов воздуха: «огненного», поддерживающего дыхание и горение (кислорода), и «испорченного», не поддерживающего горения (азота).

К. Шееле, сжигая водород в стеклянной колбе, опрокинутой над водой, также заметил уменьшение объема воздуха. Ученый предположил, что горючее вещество соединяется с огненным воздухом. Его, однако, озадачило, что при этом не образуется какого-либо видимого продукта соединения (капелек росы не выделялось, так как в опыте использовалась горячая вода). Поэтому он высказал такую мысль: поскольку химического продукта «огненного» воздуха и горючего вещества в ходе эксперимента не образуется, вполне вероятно, что продуктом реакции является теплота, которая просачивается через стенки сосуда.

К. Шееле задался целью разложить теплоту на предполагаемые компоненты: флогистон и огненный воздух. Результаты осуществленного далее эксперимента, казалось, подтверждали ход его рассуждений. Смесь нитрата калия с серной кислотой подвергали перегонке при высокой температуре. Выделявшийся при этом красно-бурый пар поглощался известковой водой. Пузырь, связанный с ретортой, постепенно наполнялся бесцветным газом, в котором свеча горела ослепительно ярким пламенем. Химические превращения, происходившие при этом эксперименте, могут быть представлены в виде следующих уравнений:

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + K_2SO_4$$

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + {}^1/_2\,O_2$$

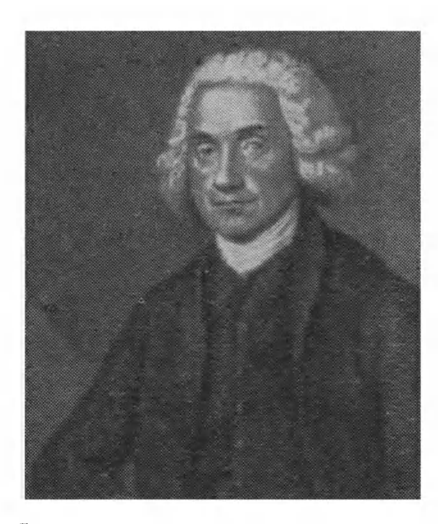
Так впервые был открыт кислород. Здесь мы сталкиваемся с довольно необычным примером, когда исследователь, исходя из ложной предпосылки, ставит эксперимент, который неожиданно приводит к блестящему результату. В дальнейшем К. Шееле легко доказал, что кислород может быть получен и другими способами: нагреванием нитрата калия (селитры) или нитрата магния, разложением карбоната серебра.

Результаты своих опытов, поставленных в 1768—1773 гг., К. Шееле описал в фундаментальном труде «Химический трактат об огне и воздухе», который был опубликован только в 1777 г.

Будучи последователем флогистонной теории, К. Шееле не мог предположить, что его «огненный воздух» на самом деле является элементарным веществом. «Я склонен думать, — писал он, — что огненный воздух состоит из кислых начал, соединенных с флогистоном и, вероятно, все кислоты получили свое начало от огненного воздуха»[1]. Однако это не может умалить заслуг К. Шееле, который явился одним из первых ученых, подвергшим воздух химическому разложению. Им же был осуществлен и первый эксперимент по

---

[1] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев. Эволюция основных теоретических проблем химии. М., «Наука», 1971, стр. 58.



Джозеф Пристли (1733—1804).

синтезу воздуха, в процессе которого «испорченный воздух» (азот), оставшийся после сжигания водорода, смешивался с «огненным воздухом» до достижения первоначального объема. В результате он доказал, что полученная смесь обладает всеми признаками обычного воздуха. Независимо от К. Шееле кислород был открыт английским химиком Джозефом Пристли, который в середине 1774 г. пытался выяснить, какие виды воздуха могут выделиться из различных химических веществ при их нагревании сфокусированными солнечными лучами. Имея в своем распоряжении большое увеличительное стекло, Дж. Пристли 1 августа 1774 г. нагрел оксид ртути и к своему удивлению обнаружил появление газа, который, как выяснилось, практически нерастворим в воде и поддерживает горение свечи. «Но что поразило меня больше всего, — пишет Дж. Пристли, — это то, что свеча горела в этом воздухе удивительно блестящим пламенем... Я был в полной растерянности и не знал, как объяснить это явление»[1]. Дж. Пристли оказался еще в большем недоумении, когда обнаружил, что мышь оставалась живой в замкнутом пространстве нового воздуха вдвое дольше по сравнению с продолжительностью ее жизни в среде обычного воздуха.

Затруднения Дж. Пристли[2] в целом вполне объяснимы. Согласно общепринятым в то время воззрениям оксид ртути рассматривался в качестве простого вещества, из которого уже был изгнан флогистон, а поэтому объяснить появление из оксида ртути второго газа казалось просто невозможным. Можно предположить, что по-

---

[1] Цит. по кн.: Б. Н. Меншуткин. Химия и пути ее развития. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937, стр. 102.

[2] Джозеф Пристли (1733—1804) — теолог, философ и химик. Родился в семье ткача неподалеку от Лидса. В 1755 г. окончил духовную академию в Девентри, где наряду с лекциями по теологии и философии с большим интересом слушал курсы также по естественным наукам. По окончании академии посвятил себя преподавательской работе и литературной деятельности.

В 1773 г. Джозеф Пристли был приглашен на должность литературного секретаря к богатому английскому аристократу Шелбурну, сопровождая которого он посетил А. Лавуазье. В этот период Дж. Пристли продолжает свои занятия по химии, пишет философские сочинения. В 1780 г. он переселяется в Бирминген, а в 1794 г. эмигрировал в США, где и умер в 1804 г.

становка Дж. Пристли эксперимента (в отличие от К. Шееле) не определялась какой-либо логической схемой, а имела случайный характер и поэтому привела исследователя к неожиданным результатам.

Сам Дж. Пристли не имел ясного представления о природе открытого им газа и принял его за оксид азота. Позже он пришел к выводу, что воздух содержит флогистон, а полученный им газ является воздухом, лишенным флогистона или «бесфлогистонным воздухом». Соответственно газ, который оставался после сгорания тела в обычном воздухе, получил название «флогистированного воздуха».

Таким образом, по схеме Дж. Пристли:

Флогистированный воздух (азот)=воздух+Ф[1] («испорченный воздух» — по терминологии К. Шееле).

дефлогистированный воздух (кислород) = воздух—Ф («огненный воздух» — по выражению К. Шееле).

Подлинная природа нового вида воздуха была установлена в 1778 г. выдающимся французским химиком Антуаном Лораном Лавуазье, который в результате экспериментов пришел к заключению, что газ при соединении с металлами образует оксиды. Он же является причиной горения тел, а «связанный воздух» (углекислый газ) есть продукт соединения угля с кислородом. А. Лавуазье впервые признал, что кислород — элементарное вещество. Название «кислород» (оxy-gene-кислотообразующий) также предложено А. Лавуазье, который ошибочно полагал, что этот газ входит в состав всех кислот.

Интересно проследить за ходом мысли А. Лавуазье. В первую очередь обратимся к его работе «Мемуары о природе вещества, соединяющегося с металлами при прокаливании их и увеличивающего их вес». «Я ограничусь лишь указанием на то, — писал Лавуазье, — что вещество, соединяющееся с металлами во время их прокаливания, которое увеличивает их вес и превращает в землю, есть не что иное, как наиболее чистая часть воздуха.

Наша атмосфера, — продолжает А. Лавуазье, — должна состоять из смеси всех веществ, способных оставаться в воздухообразном или газообразном состоянии при обычных испытываемых нами температуре и давлении. Эти материи образуют массу почти однородного характера.

Начиная с самой поверхности Земли вплоть до наибольшей достигнутой пока высоты плотность этой массы изменяется в обратной пропорции к весу, который на нее давит; но, как я сказал, возможно, что этот первый слой покрыт одним или несколькими слоями весьма различных материй.

Нам остается теперь определить, каково число и какова природа упругих материй, составляющих самый нижний слой, в кото-

---

[1] Ф — так обозначается флогистон.

ром мы живем, что разъяснит нам сейчас опыт. Современная химия сделала в этом направлении большой шаг вперед и атмосферный воздух из всех веществ этой категории является, пожалуй, наиболее совершенно и строго проанализированным»[1].

«Химия дает в общем два пути для определения природы составных частей какого-нибудь тела, — писал Лавуазье в работе «Анализ атмосферного воздуха»,— синтез и разложение. Вообще в химии нельзя считать себя вполне удовлетворенным, пока не удастся сочетать оба эти рода доказательств.

Это преимущество имеется при анализе атмосферного воздуха — его можно разложить и вновь получить, и я ограничусь здесь сообщением лишь о наиболее убедительных опытах, которые были произведены в этом направлении. Среди них нет почти ни одного, который не был бы мною самим произведен, или потому, что я их первый поставил, или потому, что я повторил их под новым углом зрения — с целью произвести анализ атмосферного воздуха»[2].

Поместив четыре унции ртути в реторту, А. Лавуазье решил проверить, что происходит при ее нагревании в замкнутом пространстве известного объема воздуха. Вскоре после начала опыта ученый заметил образование на поверхности ртути красной окалины.

«По прошествии двенадцати дней, однако, этот процесс полностью остановился и эксперимент был прекращен. Объем воздуха в реторте сократился с 50 до 42 куб. дюймов. Воздух, оставшийся после этой операции и уменьшившийся вследствие прокаливания в нем ртути на одну шестую своего объема, не был годен больше ни для дыхания, ни для горения. Животные, вводимые в него, умирали в короткое время, горящие же предметы потухали в одно мгновение, как если бы их погружали в воду»[3]. «С другой стороны, я взял, — отмечал А. Лавуазье, — 45 гранов образовавшегося во время опыта красного вещества и поместил его в маленькую стеклянную реторту, к которой был присоединен прибор, приспособленный для приема... жидких и воздухообразных продуктов; зажегши огонь в печке, я заметил, что по мере того как красное вещество нагревалось, его цвет становился все более интенсивным. Когда затем реторта начала накаляться, красное вещество начало мало-помалу уменьшаться в объеме и через несколько минут оно совершенно исчезло, в то же время в небольшом приемнике собралось 1 $^1/_2$ грана жидкой ртути, а под колокол прошло 7—8 куб. дюймов упругой жидкости, гораздо более способной поддерживать горение и дыхание животных, чем атмосферный воздух.

---

[1] Антуан Лавуазье. Мемуары о природе вещества, соединяющегося с металлами при прокаливании и увеличивающего их вес. Опыты над дыханием животных. О природе воды. Экспериментальный метод введения к элементарному курсу химии. Ленинградское областное издательство, 1931, стр. 42.

[2] Там же, стр. 43.

[3] Там же, стр. 43.

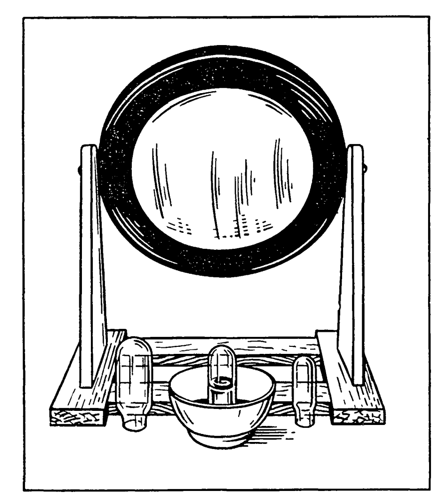




Рис. 28. Открытие кислорода Пристли.

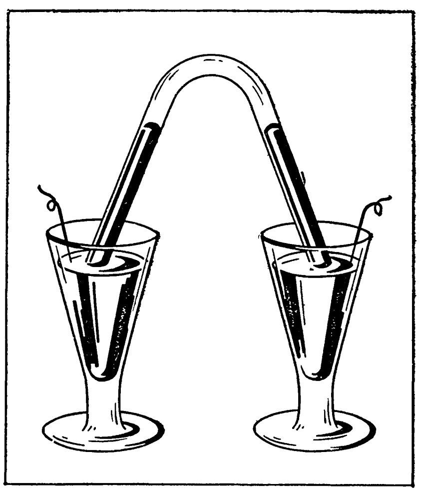


Рис. 29. Опыт Кавендиша: взаимодействие кислорода и азота.

Когда, переведя некоторое количество этого воздуха в стеклянный цилиндр диаметром в один дюйм, я опустил туда свечу, она загорелась с ослепительным светом; уголь, вместо того чтобы спокойно тлеть, как в обыкновенном воздухе, горел сильным пламенем с некоторым треском, подобно фосфору, притом с такой яркостью, которую глаза с трудом переносили. Этот воздух, который был открыт почти в одно время Пристли, Шееле и мною, был назван: первый — «дефлогистированным» воздухом, второй — «огненным» воздухом. Я ему дал сначала название «в высшей степени легко вдыхаемого» или «весьма удобовдыхаемого» воздуха. впоследствии это название было заменено названием «жизненный» или «живительный» воздух. Мы увидим сейчас, что надо понимать под этими названиями.

Вдумываясь в обстоятельства, сопровождающие этот опыт, можно видеть, что ртуть при прокаливании поглощает здоровую и годную для дыхания часть воздуха или, выражаясь более точно, основное начало этой годной для дыхания части воздуха. Что остающаяся часть воздуха представляет собой какое-то вредное выделение, не способное поддерживать горение и дыхание. Следовательно, атмосферный воздух состоит из двух упругих материй различного и, так сказать, взаимно противоположного характера.

Доказательством этой весьма важной истины является то, что если соединить опять обе упругие материи, полученные, как указано выше, отдельно одна от другой, т. е. 42 куб. дюйма вредного, негодного для дыхания воздуха и 8 куб. дюймов воздуха, поддерживающего дыхание, то получается воздух, во всем схожий с ат-

мосферным, пригодным почти в такой же степени для горения, для кальцинации металлов и для дыхания животных»[1].

Говоря о заслугах А. Лавуазье в открытии кислорода и в объяснениях процессов горения, Ф. Энгельс писал: «Пристли и К. Шееле описали кислород, но они не знали, что оказалось у них в руках. Они «оставались в плену» флогистонных категорий, которые они нашли у своих предшественников. Элемент, которому суждено было ниспровергнуть все флогистонные воззрения и революционизировать химию, пропадал в их руках совершенно бесплодно. Но вскоре после этого Дж. Пристли, будучи в Париже, сообщил о своем открытии А. Лавуазье, и А. Лавуазье, руководствуясь этим новым фактом, вновь подверг исследованию всю флогистонную химию и впервые открыл, что новая разновидность воздуха была новым химическим элементом, что при горении не таинственный флогистон выделяется из горящего тела, а этот новый элемент соединяется с телом и, таким образом, он впервые поставил на ноги всю химию, которая в своей флогистонной форме стояла на голове. И если даже А. Лавуазье и не дал описания кислорода, как он утверждал впоследствии одновременно с другими и независимо от них, то все же, по существу дела, открыл кислород он, а не те двое, которые только описали его, даже не догадываясь о том, что именно они описывали»[2].

Практически одновременно с кислородом была выделена и изучена другая важная составная часть воздуха — азот. 12 сентября 1772 г. появилась диссертация английского врача Даниеля Резерфорда (1749—1819) «О так называемом фиксируемом и мефитическом воздухе». В ней Д. Резерфорд описал опыты с мышью, оставленной в замкнутом пространстве атмосферного воздуха, и отмечал, что в процессе эксперимента была поглощена $^1/_{16}$ исходного объема. При этом остаточный воздух, по его наблюдениям, не поддерживал горения так же, как и воздух, истощенный пропусканием над горящим углем (двуокись углерода поглощалась каустической содой).

На основании полученных результатов Д. Резерфорд заключил, что «здоровый и чистый воздух при дыхании не только не становится частично мефитическим (испорченным. —*Л.П.*), но претерпевает при этом изменение в своей природе»[3]. В духе флогистонного учения Д. Резерфорд рассматривал открытый им газ как «воздух насыщенный флогистоном».

Несколько раньше Д. Резерфорда, во всяком случае до 1772 г., азот был получен другим английским исследователем Г. Кавендишем. Пропустив обычный воздух над раскаленным углем, он уда-

---

[1] А. Лавуазье. Мемуары. Л., Ленинградское областное издательство, 1931, стр. 43—44.

[2] К. Маркс, Ф. Энгельс. Соч., т. 24. М., стр. 19—20.

[3] Цит. по кн.: J. R. Partington A. History of Chemistry, Vol. III. London, 1970, p. 264.

лил раствором щелочи образовавшуюся двуокись углерода и получил «вид воздуха», который был несколько легче обычного воздуха и так же, как двуокись углерода, не поддерживал горения. Г. Кавендиш назвал его «испорченным воздухом». Однако, не имея полной уверенности в точности полученных им данных, он не решился опубликовать свою работу и вместо этого сообщил результаты Дж. Пристли.

Как видно, азот изучался многими исследователями: Д. Резерфордом, Г. Кавендишем, К. Шееле и Дж. Пристли. Находясь «в плену» у теории флогистона, эти крупные химики подробно описали свойства азота, однако так и не смогли установить его действительную природу. Это было сделано в 1787 г. Антуаном Лавуазье, который доказал, что «жизненный» и «удушливый» газы, входящие в состав воздуха, на самом деле являются индивидуальными, простыми веществами, и предложил современное название — азот (безжизненный).

В 1790 г. француз Ж. Шапталь предложил для азота латинское название — nitrogenium.

В 1784 г. Г. Кавендиш занимался изучением воздействия на воздух электрических искр. Воздух находился в изогнутой стеклянной трубке, наполненной ртутью и раствором щелочи. Эта трубка соединяла два сосуда, также наполненные ртутью. При пропускании искры через воздух синтезировалась двуокись азота, которая поглощалась щелочью (с образованием при этом селитры).

Г. Кавендишу, однако, не удавалось таким образом полностью удалить обе части воздуха: всегда оставался небольшой пузырек газа (не более 1/120 первоначального объема воздуха). Этот пузырек оказался своеобразной эстафетной палочкой, которая была подхвачена 110 лет спустя другим поколением химиков и привела к открытию новых компонентов воздуха.



Рис. 30. Шарж на Генри Кавендиша.

М. Фарадей

КАК ГОРИТ СВЕЧА

В настоящих чтениях я предполагаю изложить вам историю свечи с химической точки зрения.

Я очень охотно берусь за этот вопрос, так как он очень интересен, и чрезвычайно разнообразны пути, открываемые им для изучения природы. Нет ни одного закона, управляющего мировыми явлениями, который не проявился бы в истории свечи и которого не пришлось бы коснуться. Нет лучших дверей, более широко открытых для изучения природы, чем рассмотрение физических явлений, разыгрывающихся при горении свечи.

Начну с пламени свечи. Зажжем одну или две свечи; вы замечаете, как велика разница между лампой и свечой. В лампе имеется резервуар с маслом, в которое погружен фитиль, сделанный из хлопчатой бумаги. Конец фитиля зажигают; когда пламя доходит до масла, оно там гаснет, продолжая гореть в верхней части фитиля. Вы, без сомнения, спросите, как это может быть, чтобы масло, не горящее само по себе, подымалось по фитилю и стало бы гореть на конце его? Мы это исследуем!

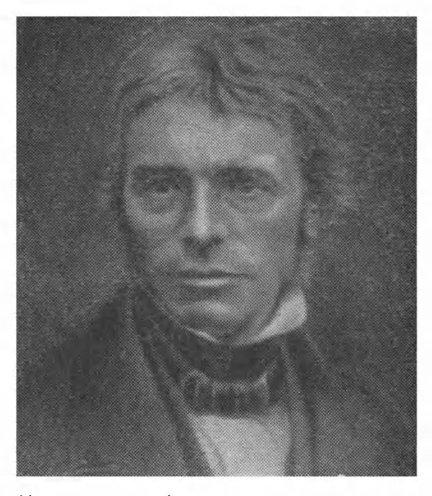
При горении свечи происходят еще более диковинные вещи. Ведь мы имеем твердое вещество, не нуждающееся в резервуаре, — как может это вещество пробраться туда, где мы видим пламя, не будучи жидким? Или же, если оно превращается в жидкость, как может оно сохраняться, не разливаясь? Преудивительная вещь эта свеча!

Прежде всего обратим внимание на то, как верхний слой свечи непосредственно под пламенем образует углубление, вроде красивой чашечки. Воздух, притекающий к свече, подымается кверху благодаря току, вызванному теплотой пламени; вследствие движения воздуха внешние слои свечи охлаждаются. Середина тает сильнее, чем края чашечки, так как по середине сильнее всего действие пламени, стремящегося опуститься вниз по фитилю.

Пока воздух равномерно притекает со всех сторон, до тех пор края чашки остаются совершенно ровными, и расплавленная масса свечи, плавающая по чашечке, имеет горизонтальную поверхность. Стоит мне лишь подуть сбоку на свечу, как края чашки сейчас же скашиваются, и расплавленная масса свечи вытекает таким образом, что чашка в верхней части свечи образуется благодаря равномерно восходящему току воздуха, охлаждающего со всех сторон наружный слой свечи. Только те вещества пригодны для изготовления свечей, которые при горении способны образовать такую чашечку.

Другой вопрос, на который мы должны ответить, — это следующий: как поступает горючий материал из чашечки по светильне к тому месту, где происходит горение? Вы знаете, что у восковых

стеариновых свечей пламя не опускается по горящему фитилю к горючему материалу, расплавляя его целиком, но остается на своем месте, на некотором расстоянии от расплавленной массы и не нарушая целости краев чашечки. Я не могу себе представить лучшего приспособления: всякая часть свечи помогает остальным в достижении наилучшего действия. Разве не чудесно видеть, как постепенно сгорает это горючее вещество, как пламя не трогает его, несмотря на то, что пламя это могло бы целиком разрушить воск, если бы дать ему слишком приблизиться к нему?



М. Фарадей (1791—1867).

Каким образом пламя питается горючим материалом? При помощи капиллярного притяжения. Действие этого так называемого капиллярного притяжения оказывается в том, что горючий материал проводится к месту сгорания и там откладывается, и притом не как-нибудь, а как раз в середине очага, в котором происходит процесс горения.

Единственная причина того, что свеча не прогорает вдоль фитиля, состоит в том, что расплавленное сало тушит пламя. Вы знаете, что свеча сейчас же гаснет, если ее перевернуть так, чтобы расплавленная масса свечи стекала по фитилю до его конца. Это происходит от того, что пламя не успевает нагреть достаточно сильно притекающий в большом количестве расплавленный горючий материал. Когда же пламя находится в обыкновенном своем положении, т. е. над расплавленной массой, то новые количества свежей массы расплавляются, постепенно поднимаются по светильне, и пламя может действовать со всей своей силой.

Теперь мы подходим к очень важному явлению, требующему подробного изучения; иначе вы не будете в состоянии вполне разобраться в том, что представляет собой пламя свечи. Я имею в виду газообразное состояние горючего материала. Чтобы вы хорошенько поняли меня, я покажу вам красивый, хотя и простой, опыт.

Когда вы тушите свечу, то вы замечаете, как подымается дымок от фитиля; вы, наверное, знакомы с неприятным запахом этих газов, испускаемых потушенной свечой. Если погасить свечу очень осторожно, то легко можно обнаружить газы, в которые превратилось твердое вещество свечи. Я потушу теперь свечу так, чтобы не вызвать движения воздуха; для этого мне стоит лишь некоторое время

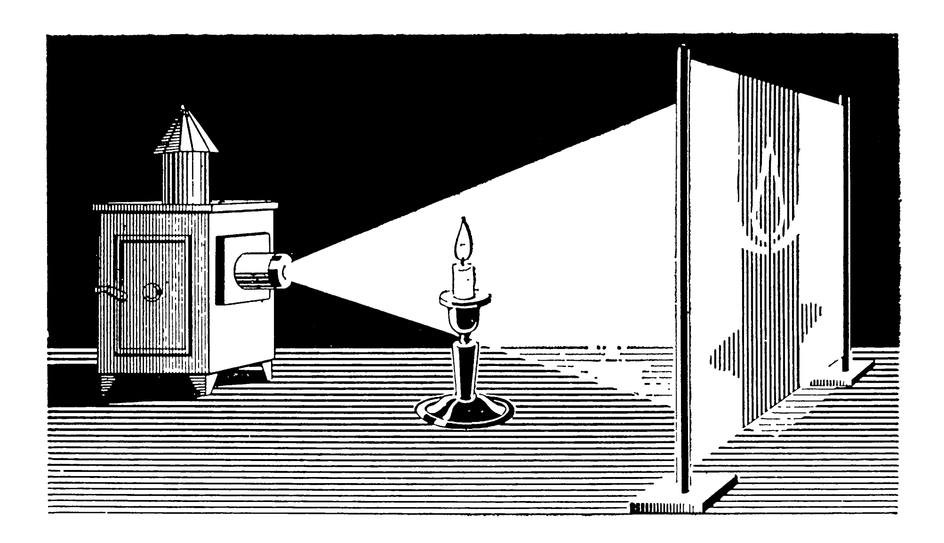


Рис. 31. Тень пламени свечи.

подышать на свечу. Если я теперь поднесу горящую лучину на расстоянии 5—8 *см* от конца светильни, то вы увидите, как пламя по струе паров, идущих от свечи, перескакивает на фитиль. Все это надо производить достаточно быстро, в противном случае газы успеют остыть и сгуститься, или же струя горючих паров успеет рассеяться в воздухе...

Изучим подробнее строение пламени в том виде, в каком оно находится у нас внутри нашего стекла. Пламя это постоянно и однородно; оно образует конус, округленный в своей нижней части; верхняя часть конуса светлее нижней. Внизу, у светильни, легко обнаружить более темную часть, внутри которой сгорание не столь совершенно, как в верхних частях пламени.

Теперь обращу ваше внимание на другие факты. Различные виды пламени, которые вы имеете здесь перед собой, значительно разнятся друг от друга по своей форме; это зависит от различного распределения воздушных токов, охватывающих их. С другой стороны, мы можем получить такое пламя, которое по своей неподвижности напоминает твердое тело, так, что его легко сфотографировать; такие фотографии необходимы для более подробного изучения природы пламени.

Если я возьму достаточно длинное пламя, то оно не станет сохранять некоторую устойчивую равномерную форму, но с удивительной силой будет ветвиться.

(«История свечи»)

А. Я. Авербух

ГОРЕНИЕ И ТОПЛИВО

ИЗ ИСТОРИИ ГОРЕНИЯ

Освоение огня сыграло исключительно большую роль в развитии человеческого общества. Наблюдая молнии, лесные пожары, извержения вулканов, огни на болотах и т. д., люди боялись разрушительного действия огня и в то же время воочию убеждались, какое действие производит горящее дерево на диких зверей, ощущали действие теплоты. Появление искр наблюдали люди и при сверлении своих орудий труда. Большое внимание уделяется в греческой мифологии Прометею — одному из греческих титанов, похитившему огонь у богов и принесшему его людям. В соответствии с мифами Прометей в наказание был прикован Зевсом к скале, где орел клевал его печень. Образ Прометея и его подвиг был воспет Эсхилом, Гёте, Байроном, Шелли и другими писателями и поэтами. Прошли десятки тысяч лет, и человек стал использовать огонь естественного происхождения и научился его поддерживать. Прошли еще многие тысячелетия, и, наконец, люди открыли способы искусственного получения огня (трением, высеканием и даже своеобразным выпиливанием).

Применение огня улучшило условия использования человеком продуктов природы и способствовало ускорению развития человеческого общества. Китайские летописцы, а также Сенека, Плиний и другие писатели древности сообщают о выделении газов из недр земли и их воспламенении[1]. Эти явления привлекали к себе внимание людей, порождая различные легенды и суеверия. Месторождение газа в Газли в переводе с узбекского означает «газовый». И такое название не случайно. Старая узбекская легенда рассказывает, что однажды старый чабан пригнал к колодцу в этом месте овец на водопой. Усевшись на бугорке, пока овцы пили воду, чабан стал высекать огонь, при этом искра упала на землю... и у ног чабана вдруг заплясали огоньки. Перепуганный чабан бросился бежать. И от кибитки к кибитке разнеслись рассказы о «горящей земле», о «кипящей воде» и других подобных действиях «злых духов».

Образовавшиеся тем или иным способом факелы горели в течение многих десятков и даже сотен лет, пока не иссякли источники газа. Такие «вечные» огни почитались огнепоклонниками в Бенгалии, Персии и других странах. В Суруханах, недалеко от Баку, еще сохранились остатки древнего храма огнепоклонников, послед-

---

[1] Одним из продуктов распада органических веществ является самовозгорающийся фосфористый водород, малых следов которого достаточно, чтобы зажечь природный газ.

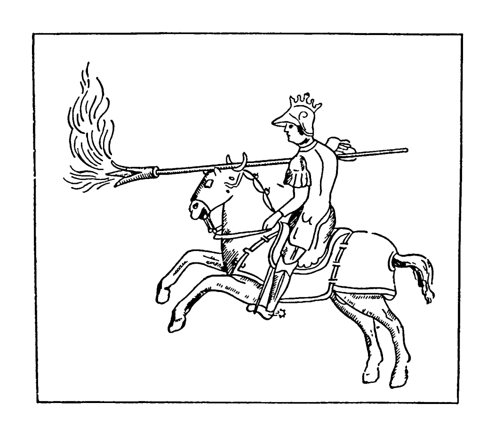


Рис. 32. Применение огня в средневековых войнах.

ние жрецы которого здесь жили еще во второй половине прошлого столетия. О суруханских «вечных огнях» упоминает в своих записках Афанасий Никитин, совершивший в XV в. путешествие в Индию. Можно указать также на загадочные «фонтанчики», образующиеся на поверхности озера Ильмень и с незапамятных времен привлекающие внимание рыбаков. Если бросить горящую спичку в такой «фонтан», он вспыхивает, а затем горит ярким пламенем без запаха и копоти. Это — выделение естественных газов, содержащих метан, которые образовались в результате жизнедеятельности бактерий, разлагающих на дне озера остатки органических веществ.

Следы обожествления огня, религиозный культ огня у многих племен продолжался много веков. В широко известном поэтическом мифе о Прометее, похитившем для людей «небесный огонь», в определенной степени воплощены представления древних греков о том, как люди получили огонь.

Более трех тысяч лет тому назад начинается использование огня, а затем и специальных горючих смесей в военных действиях. Так, Фукидид (424 г. до н.э.), а затем Эней (360 г. до н.э.) описывают использование горючих смесей в войнах далекого прошлого. Многовековое употребление подобных составов с одновременным поиском способов усиления их поражающего действия привело к открытию более действенного состава, так называемого «греческого огня», сыгравшего важную роль в истории военной техники. Считают, что «греческий огонь» состоял из серы, смолы, сока некоторых деревьев и нефти. Такая смесь (с добавкой негашеной извести) в горшках катапультами перебрасывалась на далекие расстояния или же выдувалась из сифонов и труб различными методами.

Об огнеметном оружии (смаговницы, пламенные рога), наносящем поражения смагой (огнем), огненных стрелах и дротиках (шереширы) упоминает и автор «Слова о полку Игореве». Византийский историк Лев Диакон указывал, что суда киевского князя Святослава (971 г.) имели устройства для метания огня.

Затем появляются и порохоподобные составы. Летописи, былинный эпос не упоминают изобретателя пороха. История не сохранила нам имя того, кто первый составил порохоподобный состав и применил его. Не случайно М. В. Ломоносов в своем «Слове о пользе химии» отметил, что изобретателем пороха является «чело-

век простой и убогий, который... следовал издалеча Химии...» Неизвестна и дата, когда были обнаружены взрывчатые свойства смеси селитры, серы и древесного угля. Но историки указывают, что изобретение пороха произошло на Востоке (Китай, Индия, Монголия и др.), где была самородная селитра.

Костер, расположенный на земле, содержащей селитру, вызывал вспышки, особенно усиливающиеся при соприкосновении раскаленных частичек угля с селитрой. Наиболее сильные вспышки-взрывы разбрасывали угли и золу во все стороны. Люди пользовались землей, пропитанной селитрой, для разведения костров, для изготовления зажигательных смесей, а спустя многие сотни лет подошли и к порохоподобному составу и познакомились сперва с его зажигательными, а затем и взрывчатыми свойствами. Потребовалось не одно столетие для того, чтобы освоить силу взрыва и использовать ее в качестве движущей силы для метания стрел, дротиков и даже каменных ядер.

Дж. Бернал писал: «... изготовление пороха, его взрыв, выбрасывание ядра из пушки и его последующий полет выдвинули такие проблемы, практическое разрешение которых повело к поискам причин нового рода и к созданию новых наук»[1].

И хотя люди применяли огонь и различные составы многие десятки тысяч лет, природа огня, процесс горения оставались неразгаданными. Древний философ Гераклит из Эфеса считал, что все произошло от огня. Его современник Эмпедокл считал, что все состоит из четырех элементов («корней»): огня, воздуха, воды и земли. Это учение продолжил Платон, а затем и Аристотель, считавший, что все горючие тела: дерево, уголь, масла горят, так как они «содержат огонь», который выделяется в виде пламени.

Почти полторы тысячи лет господствовало учение Аристотеля. Алхимики, стремясь получить «искусственное» золото и чудесный «философский камень», считали, что горение идет в результате реакции разложения, при которой из горящего вещества выделяется особая «огненная материя», сразу же поглощающаяся воздухом. И все же никто не мог ничего определенного сказать об этой «огненной материи». Наконец, Георг Эрнст Шталь (1659—1734) создал свою теорию горения, по которой любой горящий материал выделяет содержащийся в нем... флогистон (от греческого — «горящий», «сжигаемый»). Как Э. Шталь, так и другие химики утверждали, что флогистон — это не сам огонь, а причина огня и представляет особое летучее, невидимое и невесомое вещество.

Вскоре теория флогистона получила широкое распространение; ученые считали, что при дыхании живые организмы освобождают флогистон, а при химических реакциях вещества или выделяют флогистон, или поглощают. Наличием флогистона объясняли и те явления, которые наблюдались в процессе прокаливания металлов.

---

[1] Дж. Бернал. Наука в истории общества. М., Изд-во иност. лит., 1956, стр. 190.

В 1674 г. Д. Мэйоу (1645—1679) опубликовал сочинение «Пять физико-медицинских трактатов», в котором указывает, что в воздухе находится вещество, необходимое для горения и дыхания. Впервые со времен Аристотеля, считавшего воздух элементом, было заявлено, что он является сложным веществом. Заметив, что сера и уголь без воздуха не горят, а при смешении с селитрой горят даже в безвоздушном пространстве, Дж. Мэйоу предположил, что причиной горючести являются особые «селитряно-воздушные частицы», имеющиеся в селитре и в воздухе. Огромное количество экспериментальных работ, посвященных изучению свойств и горения селитры, дали Дж. Мэйоу основание сделать вывод, что селитра наделала столько же шума в философии, сколько и в военном деле.

Еще раньше К. Дреббель (1572—1634) — изобретатель подводной лодки, прокаливая селитру, получил газ, необходимый для дыхания экипажа лодки. По существу, не зная этого, он открыл кислород и установил его роль при дыхании. Несколько позднее Роберт Гук (1635—1703) пытался выяснить участие воздуха в процессе горения.

Из истории науки известно, что в те годы не было ни одного ученого, который бы не интересовался горением. К середине XVIII в. появились высказывания, в которых отрицалось наличие флогистона. Один из первых начал сомневаться в существовании «огненной материи» М. В. Ломоносов. Уже в 1748 г. в письме к Л. Эйлеру он отмечал, что нет никакого сомнения, что частички воздуха, непрерывно текущего над обжигаемым телом, соединяются с ним и увеличивают его вес. Повторив в 1756 г. опыты Роберта Бойля с нагревом металла в запаянных сосудах, М. В. Ломоносов отверг выводы его об увеличении веса металла за счет присоединения какого-то неведомого вещества («тонкая материя» огня). В своем лабораторном журнале М. В. Ломоносов писал: «оными опытами нашлось, что славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере»[1].

Немного позднее, в 1773 г., К. Шееле и независимо от него в 1774 г. Дж. Пристли открыли кислород. Пристли также установил, что растения превращают углекислый газ в кислород, который снова может быть использован для дыхания.

Окончательный разгром теории флогистона осуществил выдающийся французский химик Антуан Лоран Лавуазье. Он разрабатывает теорию горения, по которой в ходе горения идет соединение вещества с кислородом. В своей статье «Соображения о флогистоне» (1783) А. Лавуазье отмечал: «Но если в химии все объясняется удовлетворительным образом без помощи флогистона, то это означает бесконечно большую вероятность того, что подобное начало

---

[1] «Люди русской науки», т. I. М.—Л., Изд-во технико-теорет. лит., 1948, стр. 79.

не существует, что оно представляет собой гипотетическую субстанцию, неосновательное предположение...»[1].

Ф. Энгельс писал, что А. Лавуазье впервые поставил на ноги всю химию, которая в своей флогистонной форме стояла на голове.

ОГОНЬ — ИСТОЧНИК СВЕТА

Сперва человек для освещения пользовался горящими щепками или ветками. Долголетние наблюдения показали, что смолистые ветки горят ярче и более длительное время. Затем для смолы научились делать специальные углубления, которые прикрепляли к рукоятке (деревянной палке). Светильники все более и более совершенствуются; появляются масляные лампы и свечи, т. е. такие источники света, которые уже имеют фитили. Масляные лампы и свечи служили людям несколько столетий. В начале XIX в. стали применять газовые фонари.

Первые попытки использовать газ для освещения были встречены скептически. О своем соотечественнике Ф. Винзоре, выдвинувшем проект освещения Лондона газом и разработавшем некоторые аппараты для производства светильного газа[2], английский писатель Вальтер Скотт писал, что «один сумасшедший предлагает осветить Лондон —чем бы вы думали? Представьте себе— дымом!» Известный ученый Гэмфри Дэви, изобретатель специальной лампы для работы в угольных шахтах, не менее иронически отнесся к этому предложению. Не случайно в Шотландии в эти годы распевали такие насмешливые строчки:

Какое счастье, что луна
И солнце высоко,
Что ни одной шальной руке
Достать их не легко.
В противном случае глупцы
Издали бы приказ
Стащить их с неба и весь свет
Перевести на газ.

Но эти и другие многочисленные препятствия не остановили Ф. Винзора, и в 1807 г. в одном из районов Лондона появилось газовое освещение. В последующие годы газовое освещение стало бурно развиваться, охватив все крупные города мира. Уже в 1816 г. был пущен первый газовый завод в Балтиморе (США), в 1826 г. — в Берлине и в 1835 г. — в Петербурге.

В связи с широким распространением электричества с начала XX в. горючие газы перестали применяться для освещения, и потому сам термин «светильный» газ утратил свой смысл. Резко уменьшилось и потребление керосина, который сейчас используется в лампах, а также примусах, керогазах и т. д.

---

[1] Цит. по кн.: М. Д ж у а. История химии. М., «Мир», 1966, стр. 139.

[2] Светильный газ имеет состав: H_2—45—50%, CH_4 —25—30% и получается в особых ретортах при нагревании древесины без доступа воздуха.

ТАК ЧТО ЖЕ ТАКОЕ ГОРЕНИЕ?

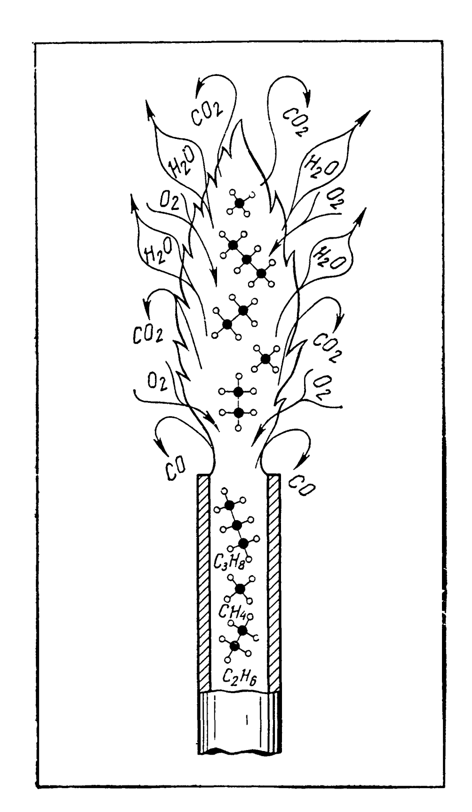


Рис. 33. Состав продуктов сгорания свечи.

Горение — это сложное физико-химическое явление. При горении протекает реакция окисления, в ходе которой выделяется большое количество теплоты и обычно образуется яркое пламя. Механизм окисления впервые был раскрыт А. Н. Бахом и К. Энглером (1893—1897).

В соответствии с предложенной учеными теорией в первой стадии этого процесса молекулы кислорода присоединяются к активной молекуле окисляемого вещества с образованием промежуточного перекисного соединения, которое затем и окисляет молекулы исходного вещества.

Современная теория цепного окисления органических веществ отмечает важное значение перекисей в качестве соединений, образующихся на начальной стадии окисления. В соответствии с современными взглядами на процесс горения к нему относят все химические реакции, характеризующиеся быстрым превращением и тепловым или диффузионным ускорением: горение порохов, пиротехнических составов, разложение взрывчатых веществ, ацетилена, озона, а также взаимодействие некоторых металлов с кислородом и галогенами и т. д.

Все известные нам виды топлива подразделяются на растительные (древесина, камыш, солома) и ископаемые (угли, природный газ, нефть, сланец, торф). Кроме того, топливо можно классифицировать по его состоянию: твердое, жидкое и газообразное и по происхождению: природное и искусственно полученное.

В состав любого топлива в виде различных химических соединений входят элементы: углерод, водород и сера, а также в том или ином количестве кислород и азот, снижающие горючую часть топлива.

Влага и зола значительно уменьшают ценность топлива, и поэтому они называются балластом. Средний химический состав сухого топлива, приведенный в таблице, показывает, что

по мере перехода от древесины к антрациту в топливе уменьшается содержание кислорода и водорода и в то же время возрастает количество углерода, т. е. идет процесс обогащения.

Среднее содержание химических элементов и теплотворная способность

Название топлива	Содержание, %				Теплотворная способность, *ккал/кг* (наивысшая)
	углерода	водорода	кислорода	азота	
Древесина	50	6	43	1	4 800
Торф	59	6	33	2	5 600
Бурый уголь	69	5,5	24	1,5	6 800
Каменный уголь	82	4,3	12	1,7	8 200
Антрацит	95	2,2	2	0,8	8 150
Горючие сланцы	75	9,0	15,7	0,3	8 900
Природный газ	75	25	—	—	12 400
Нефть	85,5	14,2	0,3	—	10 800

Деревья, водоросли и микроорганизмы, находясь миллионы лет под слоем песка, воды и, следовательно, без доступа воздуха и под давлением вышележащих пород, превращаются в торф, а затем последовательно в бурый, каменный уголь и, наконец, в антрацит, в котором содержится 95% углерода.

С каждым годом все более расширяется применение различных горючих газов.

ГАЗ КАК ТОПЛИВО

В качестве источника энергии используют природные газы, попутные (выделяющиеся вместе с нефтью при ее добыче) и промышленные. К числу последних относятся и так называемые генераторные газы. Для их получения твердое топливо подвергают газификации. Это процесс превращения органической части топлива в горючие газы с помощью кислорода воздуха, водяных паров или парокислородной смеси. С этой целью в цилиндрическую шахту газогенератора загружается сверху топливо, а снизу, противотоком через колосниковую решетку (с ее помощью удаляются зола и шлак) подается дутье, в зависимости от вида которого получается тот или иной генераторный газ: воздушный, водяной, парокислородная смесь и др.

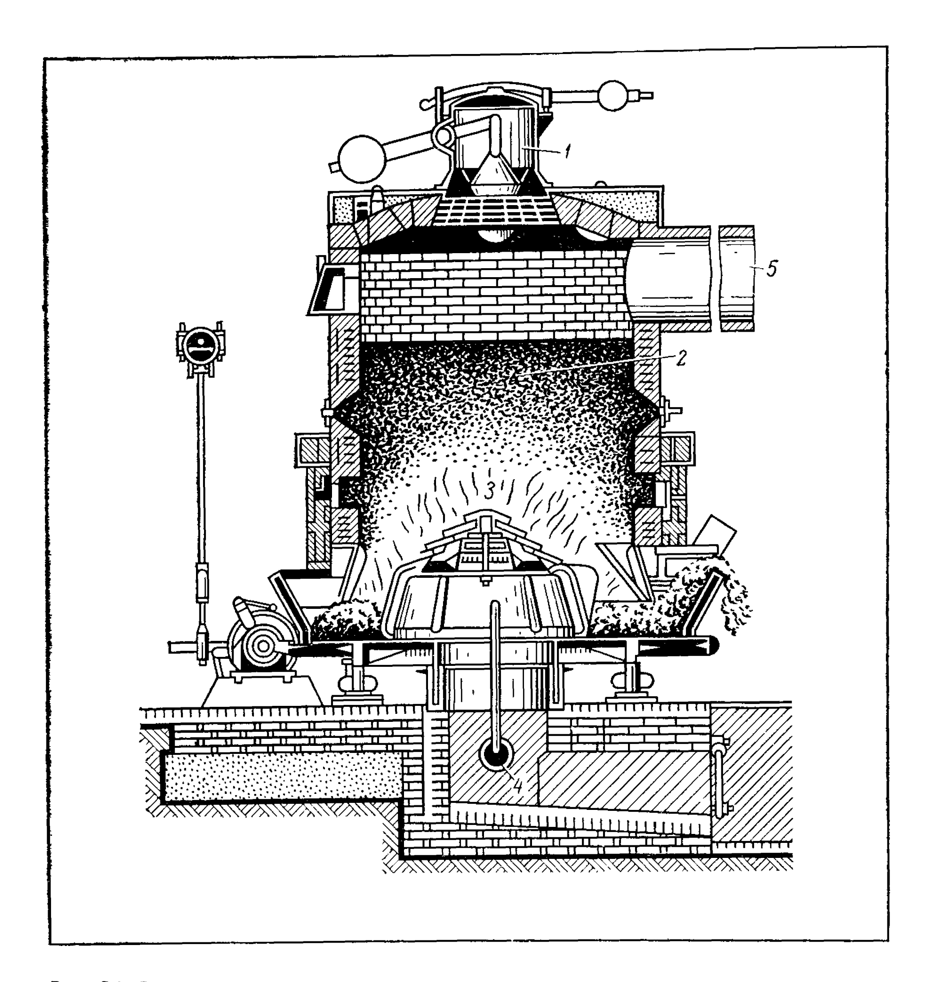


Рис. 34. Газогенератор.

В 1888 г. Д. И. Менделеев писал: «Настанет, вероятно, со временем даже такая эпоха, что угля из земли вынимать не будут, а там, в земле, его сумеют превращать в горючие газы и их по трубам будут распределять на далекие расстояния»[1]. И в 1937 г. предвидение великого ученого было осуществлено — в Донбассе начала работать первая станция «Подземгаз».

Энергетическое значение природного газа для народного хозяйства велико. Это наиболее экономичный и удобный вид топлива.

---

[1] Д. И. Менделеев. Соч., т. 11. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 53.

Везде, где есть газовая сеть, стоит только открыть газовый кран и поднести зажженную спичку, чтобы получить пламя, не дающее копоти и не оставляющее золы и сажи.

При сжигании газа требуется для горения небольшой избыток воздуха (5—10%), который легко смешивается с газом, что позволяет значительно уменьшить потери теплоты. Предварительный подогрев воздуха и газа обеспечивает получение еще более высоких температур и тем самым увеличивается коэффициент полезного действия. Процесс горения удобно и легко регулируется (усиление и ослабление нагрева, сосредоточенное или распределенное горение и др.), его можно полностью автоматизировать и механизировать.

Применение газов с высокой теплотой сгорания, легкость изменения форм пламени и расположения горелок в печи позволяет быстро получить нужные температуры или сосредоточить нагрев в определенном месте аппарата и тем самым интенсифицировать целый ряд процессов. К тому же горючие газы легко транспортируются и на далекие расстояния. При этом они не теряют своих тепловых свойств и не требуют никаких дополнительных механизмов для разгрузки и подачи в печь, а также выгрузки и вывоза шлака, так как не выделяют при сгорании остатков или вредных веществ.

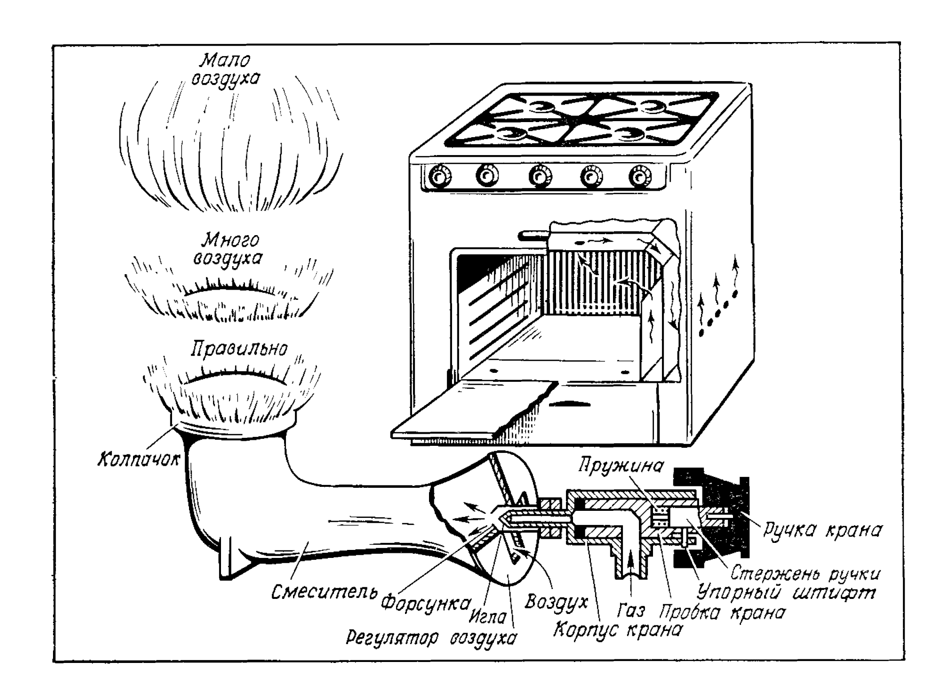


Рис. 35. Как работает газовая плита.

М. М. Усанович

ГОРЕНИЕ В ЧИСТОМ КИСЛОРОДЕ

Мы не можем обойтись без кислорода. Когда говорят, что человеку что-нибудь необходимо, как воздух, правильнее было бы, пожалуй, сказать: «как кислород». Однако, если бы кислород в атмосфере не был разбавлен, если бы воздух состоял из одного только чистого кислорода, мы испытывали бы очень большие затруднения, и многое в нашей жизни пришлось бы сильно изменить.

При той силе и скорости горения, с которой все горючие вещества горят в кислороде, мы не могли бы пользоваться нашим обычным топливом в таких печах, как теперь. Уголь и дрова сгорали бы с такой быстротой, как бумага или солома. Кроме того, железные части наших топок в жару кислородного пламени плавились бы и сгорали; железные котлы, локомобили и паровозы не могли бы иметь никакого применения; в домашнем быту также нельзя было бы пользоваться железной посудой (например, сковородками), так как она сгорела бы на огне. Склады топлива пришлось бы охранять от огня с такой же заботливостью, как теперь охраняются пороховые склады.

Вообще говоря, если бы атмосфера состояла из чистого кислорода, нам было бы очень трудно уберечься от пожаров и еще труднее было бы их тушить.

Жители одного города в Англии имели возможность своими глазами увидеть, что может сделать кислород, если его выпустить в большом количестве в одном месте. Это произошло при несчастном случае на одном химическом заводе в 1899 г. На этом заводе вырабатывалась бертолетова соль. Случайно оброненная искра попала на деревянный чан, в котором находилось несколько тонн бертолетовой соли; сухое да еще к тому же пропитанное солью дерево моментально загорелось; бертолетова соль от нагревания стала выделять кислород, и огонь, необыкновенная сила которого поддерживалась кислородом, через несколько минут охватил все здание. Рядом с тем зданием, где начался пожар, был расположен склад, в котором находилось около 150 *т* бертолетовой соли, упакованной в бочки. От действия жары все это громадное количество бертолетовой соли стало выделять столько кислорода, что весь завод очутился в атмосфере, состоящей не из воздуха, а из кислорода. Горящие здания стали пылать так, как пылает уголь или лучинка в кислороде. Пламя с невероятной быстротой охватило весь завод. Бочки с бертолетовой солью взорвались, и сила взрыва была так велика, что завод был разрушен до основания, земля вокруг затряслась, как при сильном землетрясении, поезда подпрыгнули на рельсах, на несколько километров в окружности были выбиты все стекла. Это происшествие ярко показывает, что было бы, если бы атмосфера состояла из чистого кислорода.

IV. ВОДОРОД. КИСЛОТЫ

Л. П. Петров

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ВОДОРОДА И СОСТАВА ВОДЫ

К середине XVIII в. химия располагала достаточно обширным фактическим материалом. К этому времени уже были известны методы получения чистых кислот и солей, приемы переработки химико-фармацевтических препаратов, красителей и др. Вместе с тем ученые по существу были знакомы только с двумя состояниями вещества — жидким и твердым — и еще не располагали методами получения собирания и исследования свойств отдельных газов. При этом до середины XVII в. все газы относили к модификации воздуха[1], который по общепринятым тогда представлениям не имел массы и мог быть лишь «чистым» или «испорченным».

Очевидно, что без открытия и изучения таких важнейших элементов, как водород, кислород и азот, выяснение природы и состава большинства химических веществ оказалось бы практически невозможным. Вспомним, что вода, азотная и соляная кислоты и другие вещества содержат в своем составе элементы газообразных веществ и могут рассматриваться как продукты их взаимодействия. Поэтому их химическая структура могла быть выяснена при условии изолирования и тщательном определении их составных частей.

«От выделения и распознания элемента к структуре вещества» — это и должно было стать лозунгом исследователей того времени, стремившихся раскрыть тайны строения материи.

Несмотря на трудности экспериментального обращения с газами, химики не могли не обратить внимания, что воздух является продуктом целого ряда превращений и, в частности, выделяется при брожении и гниении. Было также очевидно, что воздух принимает участие в процессах обжигания материалов, горении и дыхании.

---

[1] Ван Гельмонт (1577—1644) первым показал, что, помимо воздуха, следует признать существование различных воздухообразных тел, которые были названы им «газами». Однако проявление серьезного интереса химиков к изучению газов относится лишь к середине XVIII в.

Р. Бойль еще в 1672 г. показал, что для горения тел необходим воздух, в пустоте пламя затухает. Увеличение массы олова и свинца при обжигании он объяснил соединением их с «материей пламени» — веществом огня, которое может проходить даже через стекло.

М. В. Ломоносов показал, что увеличение массы металлов при обжиге следует объяснить соединением их с воздухом. Английский врач Дж. Мэйоу (1641—1679) объяснял горение соединением тел с «селитряными частичками» воздуха. В 1752 г. преподаватель химии Эдинбургского университета Дж. Блэк обнаружил, что при прокаливании известняка выделяется газ, который обладает специфическими свойствами и который отличается от воздуха. Этот газ легко поглощался едкими щелочами (раствором едкой извести), поэтому Дж. Блэк назвал его «фиксированным», или «связанным воздухом».

В 1755 г. Дж. Блэк впервые доказал, что известь (карбонат кальция), белая магнезия (карбонат магния), карбонаты натрия и калия имеют в своем составе «связанный воздух». Из этого следовало, что составные элементы воздуха могут содержаться в твердом состоянии — вывод, который, как мы увидим ниже, оказался чрезвычайно важным и оказал существенное влияние на дальнейшее развитие газовой химии.

В 1766 г. соотечественник Дж. Блэка Г. Кавендиш[1] опубликовал работу под названием «Опыты с искусственным воздухом». Он утверждал, что многие вещества содержат искусственный воздух, который может быть выделен из них лабораторным путем. Г. Кавендиш указывает, что речь идет о газах, отличающихся от обычного воздуха, и в качестве примера приводит «связанный воздух» и «горючий воздух» — водород, который был получен им при действии разбавленной серной или соляной кислоты на различные металлы. При этом из одного и того же исходного количества цинка, железа и олова образуются одинаковые объемы горючего воздуха. Г. Кавендиш сделал вывод, что источником газа является металл, но не кислота. Поэтому полученный им воздух он назвал «горючий воздух из металлов».

В то время господствовало учение, согласно которому при сгорании какого-нибудь вещества от него отделяется некоторое «начало», известное под названием флогистона. Г. Кавендиш считал, что именно водород и является столь долго разыскиваемым флогистоном. Горючесть водорода и его большая легкость казались ученому неопровержимым доказательством справедливости учения о флогистоне.

Реакцию взаимодействия кислоты с металлом он представлял так: флогистон цинка, железа и олова при растворении их в раз-

---

[1] Генри Кавендиш (1731—1810) — крупнейший английский физик и химик. По окончании Кембриджского университета в 1755 г. основал в Лондоне небольшую лабораторию, в которой работал до конца своей жизни.

бавленных кислотах улетучивается и, не изменяя своей природы, образует «горючий воздух». Вероятнее всего предположить, что источником «горючего воздуха» не может быть кислота, поскольку этот газ также выделяется при гниении овощей, которые (как тогда считалось) так же богаты флогистоном, как и металлы. («Горючий воздух» был известен химикам и раньше, задолго до его получения Г. Кавендишем.)

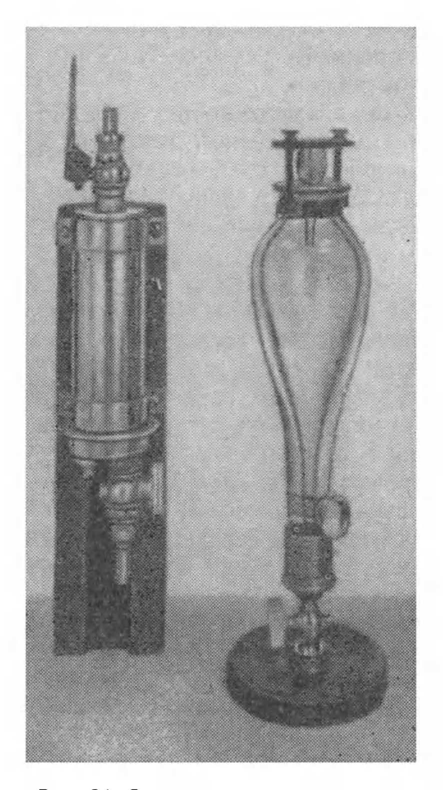


Рис. 36. Эвдиометр Кавендиша.

В 1745 г. (за много лет до Г. Кавендиша) гениальный русский ученый М. В. Ломоносов также описал эксперимент, в результате которого был получен водород: «При растворении какого-либо неблагородного металла, особенно железа, в кислотных спиртах из отверстия склянки вырывается горючий пар, который представляет собой не что иное, как флогистон»[1].

Г. Кавендиш первый получил водород как самостоятельное вещество с определенными, только ему присущими свойствами. В экспериментах по выделению «горючего воздуха» ученый использовал пневматическую ванну с полкой. Опрокинутую склянку с водой он подвешивал в чане, также наполненном водой. Газ образовывался в бутыли, которая стеклянной трубкой соединялась со склянкой. Г. Кавендиш определил, что «горючий воздух» растворяется в воде и щелочи. Далее он вычислил плотность водорода и установил, что при взаимодействии его с воздухом получается взрывчатая смесь.

Открытие водорода оказалось крупнейшим событием в химии XVIII в. и по иронии судьбы подготовило крушение той самой флогистонной теории, которая уже торжествующе объявила «горючий воздух» столь долго разыскиваемым флогистоном. Еще большее влияние на пересмотр установившихся представлений оказало дальнейшее изучение природы «горючего воздуха», который, как выяснилось, является не просто «новым самостоятельным вещест-

---

[1] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев. Эволюция основных теоретических проблем химии. М., «Наука», 1971, стр. 53.

вом», а важнейшим химическим элементом. Его открытие позволило вывести ряд теоретических соотношений и концепций современной химии.

Фундаментальное значение водорода состоит также и в том, что он определяет наиболее характерные свойства целых классов химических соединений.

Одним из непосредственных результатов открытия водорода было выяснение состава воды Дж. Уаттом и французским ученым А. Лавуазье.

В 1781—1782 гг. Г. Кавендиш поставил несколько экспериментов по взрыванию смеси водорода с воздухом в замкнутом пространстве. Целью исследований было выяснить причину уменьшения объема воздуха при его сжигании с водородом, а также установить, что при этом происходит с кислородом. В результате сжигания на внутренних стенках сосуда каждый раз появлялись капельки росы, однако изменения массы практически не наблюдалось. После первых же опытов Г. Кавендиш уже смог сформулировать предварительные выводы: «... из четвертого эксперимента следует, что 423 единицы горючего воздуха почти достаточно для флогистирования[1] 1000 единиц обычного воздуха. При этом объем воздуха, остающегося после взрыва, несколько превышает $^4/_5$ объема исходного количества обычного воздуха. Поэтому, поскольку обычный воздух не может быть уменьшен в объеме больше, чем при любом другом методе флогистирования, мы можем с уверенностью заключить, что, когда объемы смешаны в надлежащей пропорции, почти весь водород и $^1/_5$ обычного воздуха теряют свою упругость[2] и конденсируются в виде росы на внутренних стенках сосуда»[3].

Повторив этот опыт с большим количеством воздуха и водорода, Г. Кавендиш получил 135 гранов[4] жидкости, которая не дала никакого осадка при выпаривании. Воздуха он взял в 2,5 раза больше по объему, чем водорода. Исследовав полученную жидкость, Г. Кавендиш пришел к более четкому выводу, что образовавшаяся роса является чистой водой и вследствие этого почти весь «горючий» и $^1/_5$ часть обычного воздуха превращаются в чистую воду.

Не удовлетворившись полученными результатами, Г. Кавендиш решил повторить опыт Дж. Пристли по сжиганию «горючего» и «дефлогистированного» (кислород) воздуха, использовав для этого стеклянную сферу (объемом 8800 гранов воды) с пробкой и устройством для поджигания воздуха электричеством. Из этой сферы откачали воздух насосом, а затем заполнили ее смесью горючего и дефлогистированного воздуха, отношение объемов которых составляло 2,02 : 1 (37 000 гранов : 19 500 гранов). Водород и кислород, смешанные в определенной пропорции, практически пол-

---

[1] *Флогистирование* — соединение с водородом.
[2] Уменьшаются в объеме.
[3] J. R. Partington. A History of Chemistry, vol. III. London, 1956, p. 330—331.
[4] Гран равен 0,0648 *г*.

ностью превратились в воду. Однако Г. Кавендиш, будучи флогистиком, неправильно истолковал результаты этого опыта и, что кажется теперь особенно удивительным, даже не понял, что вода состоит из водорода и кислорода. Вместо этого Г. Кавендиш писал: «Я думаю, что мы должны признать, что дефлогистированный воздух на самом деле является не чем иным, как дефлогистированной водой или водой, лишенной флогистона, или, другими словами, что вода состоит из дефлогистированного воздуха, соединенного с флогистоном. Горючий же воздух является либо чистым флогистоном, как это полагают Дж. Пристли и Р. Кирван, либо водой, соединенной с флогистоном, так как согласно этому предположению эти вещества соединяются для образования обычной воды... есть основания предполагать, что дефлогистированный воздух является водой, лишенной флогистона, и что горючий воздух, как было сказано ранее, представляет собой флогистированную воду или чистый флогистон, а вероятнее всего — первое»[1]. Осуществив эксперименты по превращению водорода и кислорода в воду, Г. Кавендиш не смог сделать правильный теоретический вывод о ее составе.

В апреле 1783 г. английский ученый Джеймс Уатт высказал идею, что вода не является простым элементом, а состоит из «чистого воздуха» (кислорода) и флогистона. Взгляды Дж. Уатта являлись несомненным продвижением вперед при условии, если под флогистоном понимать «горючий воздух» (водород). Сам Дж. Уатт неясно формулирует этот чрезвычайно важный пункт, утверждая, что флогистон иногда образует «фиксированный воздух». Таким образом, он фактически не отличает водорода от окиси углерода.

Наиболее точно состав воды определил французский химик А. Лавуазье, который, повторив опыты Г. Кавендиша, пришел к единственно правильному выводу, что вода образуется при соединении двух видов «воздуха» — кислорода и водорода. Французский химик Гитон де Морво (1737—1816) несколько позже определил химическую природу воды. Она представляет собой окисленный водород или непосредственный продукт сжигания водородного газа в кислороде. Он предложил современное название для водорода hýdòr — вода и gennáo — я образую (буквально — рождающий воду).

Об опытах Г. Кавендиша, Дж. Пристли и Дж. Уатта по сжиганию «горючего воздуха» и их представлениях о воде как «дефлогистированном воздухе», к которому присоединен флогистон, А. Лавуазье узнал от английского физика Ч. Блэгдена (1748—1820), находившегося в Париже в 1783 г. А. Лавуазье заинтересовался сообщением Ч. Блэгдена и поставил публичные опыты по сжиганию «горючего воздуха» в кислороде. К концу 1783 г. А. Лавуазье написал статью, имеющую целью доказать, что вода не простое

---

[1] J. R. Partington. A History of Chemistry, vol. III. London, 1956, p. 334.

вещество, не элемент в собственном смысле слова, а может быть разложена и получена вновь. Он показал, что 12 объемов «жизненного воздуха» соединяются с 22,92 объемами «горючего воздуха», т. е. соотношение объемов обоих газов, образующих воду, оказалось близким к 1 : 2.

А. Лавуазье и известный математик и химик Жак Менье (1754—1793) осуществили знаменитые опыты по разложению воды. Установка А. Лавуазье и Ж. Менье состояла из ружейного ствола, соединенного с одной стороны с прибором для получения водяных паров, а с другой — с приемником образующихся газов. Пропуская через нагретый докрасна ствол водяные пары, экспериментаторы отмечали, что при достаточно медленном токе вода целиком разлагается и в приемнике под колоколом собирается водород. Таким способом было определено количество образовавшихся газов.

В. А. Волков

ИЗ ИСТОРИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Знакомство человечества с минеральными кислотами уходит в глубину времен. Так, азотная кислота описана в сочинениях арабского медика и алхимика Джабира ибн Гайана (721—815), больше известного в европейской литературе под именем Гебера. Им же, а позже монахом-францисканцем, занимавшимся также алхимией, Бонавентурой (1221—1274) описано получение царской водки и ее воздействие на золото. Алхимики готовили азотную кислоту нагреванием смеси природной селитры, медного купороса и квасцов. В сочинениях Альберта Великого (1193—1280) содержится упоминание о получении серной кислоты нагреванием железного купороса (отсюда и ее название — купоросный спирт) и квасцов, а также нагреванием серы с селитрой. Хлористоводородная (соляная) кислота также была известна западным алхимикам, которые приготовляли ее нагреванием смеси морской соли и серной кислоты.

В России купоросное масло, «крепкую водку» (азотную кислоту) и царскую водку в небольших количествах производили в аптеках (первая русская аптека была основана в 1581 г. в царствование Ивана Грозного). Сохранились записи о медикаментах, изготовленных царскими аптекарями в 1675 г.: «Делал водку крепкую Аптекарского приказа ученик Иван Тию; а на это дело дано полпуда купоросу и десять фунтов селитры. Сделано всего крепкой водки шесть пудов»[1].

---

[1] П. М Лукьянов. История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX века. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 515.

Концентрированную азотную кислоту применяли для прижигания бородавок, волчаночных поражений кожи и т. д. Издавна разбавленную соляную кислоту использовали в качестве лечебного средства (для усиления секреции желудка).

Несмотря на столь давнее знакомство человека с минеральными кислотами, научные представления о них появились лишь в середине XVII в. в связи с предложенным тогда определением соли как продукта взаимодействия кислоты с щелочью. В 1680 г. Р. Бойль обнаруживал кислоты индикаторами и по способности энергично растворять различные вещества. Он объяснял свойства кислот тем, что их частицы имеют игольчатое строение и поэтому проникают в поры различных тел, а также в металлы.

В противоположность этой точке зрения, связывающей свойства кислот со строением их частиц, основоположник теории флогистона И. Бехер (1635—1682) пытался доказать, что свойства кислот обусловлены нахождением в их составе общего начала кислотности — первородной кислоты.

В 1778 г. А. Лавуазье рассматривал кислоты как продукты горения (окисления) неметаллических веществ. Установив, что в состав серной, азотной, фосфорной и других кислот входит кислород, он высказал предположение, что кислород является обязательной составной частью всех кислот и общие свойства их обусловлены наличием кислорода (отсюда кислород и получил свое название). Согласно кислородной теории, например, серная кислота состояла из кислорода и серы (тогда еще не было установлено различие между кислотой и ее ангидридом).

В начале XIX в. выяснилась недостаточность теории А. Лавуазье. Оказалось, что существуют кислоты (соляная и синильная), обладающие всей совокупностью кислотных свойств, но не содержащие в своем составе кислорода. Исследования Г. Дэви в 1814 г. показали, что соединение иода с кислородом (т. е. иодноватый ангидрид) проявляет кислотные свойства только при присоединении к нему воды. При замещении в образовавшемся соединении водорода на металл получалась соль. Так впервые было установлено различие между кислотным окислом и кислотой. Г. Дэви в связи с этим наблюдением стал считать носителем кислотных свойств не кислород, а водород. Эти взгляды были подтверждены большим экспериментальным материалом. Водородная теория кислот сменила кислородную. Ю. Либих дал такое определение кислоте: это водородное соединение, в котором водород может быть замещен на металл. Однако в этом определении ничего не сказано о наиболее существенном свойстве кислот — вступать в реакцию нейтрализации с основаниями. Поэтому к кислотам относили и такие вещества, как аммиак, реагирующий с щелочными и щелочноземельными металлами.

В 1887 г. Сванте Аррениус (1859—1927) предложил теорию электролитической диссоциации, которая по-новому решила вопрос о природе кислот и оснований. Кислоты — это вещества, диссо-

циирующие в растворе с образованием ионов H^+. Все общие свойства кислот являются свойствами ионов водорода. Позднее теория С. Аррениуса была дополнена работами русских химиков В. А. Кистяковского и И. А. Каблукова, сумевших доказать, что причиной диссоциации электролита является интенсивное взаимодействие ионов с молекулами растворителя — сольватация. Таким образом, теория электролитической диссоциации была объединена с химической теорией растворов Д. И. Менделеева, которая объясняет процесс растворения взаимодействием частиц растворенного вещества с растворителем.

В настоящее время в связи с развитием химии неводных растворов имеется несколько взаимодополняющих теорий: теория сольватосистем, протонная теория кислот и оснований, электронная теория.

Промышленное производство минеральных кислот началось в XVIII в. Серную кислоту производили путем окисления оксида серы (IV), образующегося при обжигании различного серосодержащего сырья, в присутствии газообразных катализаторов — оксидов азота (отсюда и название метода — нитрозный). Процесс получения кислоты нитрозным методом проводился в больших свинцовых камерах, а начиная с 20-х годов текущего столетия — в специальных башнях. Первый сернокислотный завод был построен в 1749 г. в Шотландии, а в 1766 г. — во Франции. В России в 1805 г. Д. В. Голицыным был построен под Москвой химический завод, на котором впервые в России изготовляли серную кислоту в свинцовых «глухих» камерах.

В конце прошлого столетия промышленностью был освоен контактный метод получения серной кислоты (т. е. прямое окисление оксида серы (IV). До 1930 г. в этом процессе применяли в качестве катализатора губчатую платину, позднее — ванадиевые катализаторы (оксид ванадия). Контактный метод имеет преимущества по сравнению с нитрозным: кислота получается концентрированной и более чистой, так как для нормальной работы катализатора производится тщательная предварительная очистка образующихся газов. В настоящее время серную кислоту получают нитрозным и контактным методом, однако доля серной кислоты, полученной контактным методом, с каждым годом все более увеличивается.

Выпускается несколько сортов серной кислоты: башенная (70—76% H_2SO_4); купоросное масло (92,5% H_2SO_4); олеум — дымящая серная кислота (100% H_2SO_4, в которой растворено 20 или 60% серного ангидрида). Производят также сорт контактной серной кислоты для наполнения аккумуляторов, содержащей 92—94% H_2SO_4. Это особо чистая кислота, так как на работу аккумулятора вредное воздействие оказывают примеси железа (их содержание не должно превышать 0,006%).

Серная кислота находит широкое применение в производстве минеральных удобрений (простого и двойного суперфосфата, преципитата, сульфата аммония), многочисленных солей, в переработ-

ке руд редких металлов, в цехах гальванопокрытий для очистки поверхности металлов, на металлургических заводах для обнаружения трещин при прокате стали и т. д.

В середине XVII в. немецкий химик и врач И. Глаубер (1604—1670) предложил получать азотную кислоту путем умеренного нагревания (до 150° С) калиевой селитры с концентрированной серной кислотой. Первый химический завод в России, на котором производили крепкую водку (азотную кислоту), был построен в 1720 г. под Москвой Савеловым и братьями Томилиными. Азотную кислоту на этом заводе изготовляли прокаливанием селитры с железным купоросом.

В настоящее время азотную кислоту получают из аммиака, процесс протекает в три стадии: окисление аммиака до окиси азота в присутствии катализатора (сетка из сплава платины с родием), окисление окиси азота в двуокись, поглощение образовавшихся окислов азота водой. В разработке этого способа выдающуюся роль сыграли исследования замечательного русского инженера И. И. Андреева (1880—1919), под руководством которого в 1916—1917 гг. был построен первый в России (и один из первых в мире) завод синтетической азотной кислоты.

По объему производства азотная кислота занимает второе место после серной. Примерно 75—80% такой кислоты расходуется для получения нитратов сложных удобрений, взрывчатых веществ (тринитротолуола), синтетических красителей и фармацевтических препаратов.

Азотную кислоту различают двух сортов: слабую, представляющую 50—60-процентный раствор, и концентрированную, содержащую 96—98% азотной кислоты. Слабая азотная кислота используется преимущественно для производства азотнокислых солей.

Соляную кислоту получают в промышленности действием серной кислоты на хлорид натрия (этот способ был разработан немецким химиком И. Глаубером еще в 1658 г.), а начиная с XX в. — прямым синтезом из хлора и водорода. При сжигании водорода в хлоре выделяется значительное количество теплоты, температура пламени достигает 2400 °С. Сейчас это основной метод производства хлороводорода в нашей стране. Синтез ведут с небольшим избытком водорода (3—5%), тогда хлороводород и соляная кислота не загрязняются хлором (водород, в отличие от хлора, в воде практически нерастворим). Производительность аппаратов синтеза хлороводорода доходит до 30—50 *т* в сутки. Выходящий из аппарата хлороводород охлаждается до 200—250 °С и направляется в поглотительные колонны с насадкой (керамическими кольцами), которая увеличивает поверхность соприкосновения воды и газообразного хлороводорода. Колонны сверху орошаются водой, снизу поступает хлороводород. Из колонны выходит теплая (70—75 °С) кислота 33-процентной концентрации. Иногда поглощение хлороводорода происходит в охлаждаемых графитовых аппаратах. В этом случае получается более концентрированная 35—36-процентная кислота.

Другой промышленный метод производства соляной кислоты — утилизация отходов. В современном органическом синтезе распространен процесс хлорирования органических продуктов. При этом в качестве второго продукта всегда образуется хлороводород в смеси с другими продуктами. Поэтому процесс поглощения хлороводорода водой ведут при повышенной температуре, когда органические соединения отгоняются с водяным паром.

Соляную кислоту используют для получения хлоридов различных металлов — марганца, цинка, железа, а также хлорида аммония (нашатыря). Ее применяют для очистки металлических поверхностей от продуктов коррозии, значительные количества соляной кислоты расходуются при проведении реакции гидролиза древесины и переработки продуктов гидролиза, в результате чего получаются такие ценные вещества, как уксусная и муравьиная кислоты, метиловый, этиловый, бутиловый и некоторые высшие спирты, глюкоза, лигнин, активированный уголь и т. д. Наконец, эта кислота широко применяется в лабораторной практике, в гидрометаллургии благородных металлов, при дублении и крашении кожи, при пайке и лужении.

В настоящее время Советский Союз по производству минеральных кислот занимает ведущее место в мире.

V. ВОДА. ОСНОВАНИЯ. РАСТВОРЫ

А. Я. Авербух

ВОДА — САМОЕ ЦЕННОЕ СОЕДИНЕНИЕ

Академик А. П. Карпинский писал, что вода — это не просто минеральное сырье, это не только средство для развития промышленности и сельского хозяйства; вода — это действенный проводник культуры, это та живая кровь, которая создает жизнь, там, где ее не было. «Где вода, там и жизнь» и «Земля умирает, если ушла вода» — эти восточные пословицы известны каждому. Вода была той великой «колыбелью», в которой зародилась жизнь на земле, и все процессы, которые мы наблюдаем в живых организмах, осуществляются при ее участии. Известно, что состав плазмы крови очень близок к составу воды морей и океанов. Человек умирает, если потеряет всего 12% влаги своего организма. Две трети массы тела взрослого человека составляет вода, а у новорожденных еще больше — до $^3/_4$. Наша кровь содержит 83% воды, сердце и мозг — около 80% и даже в костях — 15—20%. Есть живые организмы и растения, содержащие еще большее количество воды, например картофель — 77%, огурцы — 99%, медузы — 99%.

В воде содержатся неисчерпаемые запасы пищи и минерального сырья. Реки, моря и океаны — это не только пути сообщения, но и источники теплоты и энергии. Они определяют состояние погоды, урожая и климат на всем земном шаре.

Водой покрыто 71% поверхности нашей планеты. По подсчетам ученых, вода распределяется так (в *км*^{3}):

в морях и океанах	—	1 370 329 000
в виде ледников	—	300 000 000
в виде снега	—	250 000
в озерах	—	250 000
в реках	—	50 000
в болотах	—	6 000

Но, кроме поверхностных вод, есть еще подземные и атмосферные. Запасы подземных вод (вода обнаружена даже на глубине 4000 *м*) примерно составляют половину объема вод открытого ми-

рового океана. В атмосфере в виде паров, тумана и облаков ее содержится около 10 000 млрд. *т*. И несмотря на такие астрономические цифры, воды во многих частях мира не хватает. Не случайно на поиски пресной воды тратится гораздо больше усилий и труда, чем на поиски золота и нефти.

Произведен небольшой подсчет. За сутки человек выпивает примерно 2,5 *л* воды (а за 70 лет — почти 65 *т*) и с учетом всех видов потребления расходует в год почти 2500—3000 $м^3$. Следовательно населению Земли в год необходимо от 7,5 до 9 млрд. *т* чистой воды в сутки. Это самое крупнотоннажное производство. Топлива, строительных материалов и удобрений, вместе взятых, добывают и вырабатывают меньше, чем чистой воды. Так, общий объем ежегодно перерабатываемых материалов (руда, уголь, нефть, древесина, минералы и т. д.) составляет во всем мире менее 5 млрд. $м^3$, в то время как потребление свежей воды только промышленностью нашей страны составляло уже в 1965 г. более 37 млрд. $м^3$.

Запасы воды в нашей стране очень велики. На ее территории имеется более 250 000 рек и озер. И среди них такие великаны, как Байкал, Ладожское, Онежское, Балхаш и др. Чтобы представить себе количество находящейся там воды, можно указать, что в одном Байкале сосредоточено 10% всей пресной воды нашей планеты и для заполнения его чаши все реки мира должны бы почти 8 месяцев отдавать целиком свои воды.

Каждый год в Советском Союзе бурят тысячи скважин для вывода подземных источников воды. За год над нашей страной в виде осадков выпадает примерно 11 000 $км^3$ воды в виде дождя и снега, из которых примерно 7000 $км^3$ испаряется в атмосферу и более 4000 $км^3$ стекает в моря и океаны. Следует напомнить, что каждая молекула воды совершает в течение года в среднем 34 круговорота: поднимается в воздух при испарении, передвигается с облаками и возвращается на землю в виде осадка.

К сожалению, водные ресурсы в нашей стране распределены очень неравномерно и более 60% стока поступает в Северный Ледовитый океан.

СВОЙСТВА ВОДЫ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Вода (греческое название — hudor, латинское — aqua) наиболее простое стойкое соединение водорода с кислородом H_2O. В обычных условиях чистая вода — бесцветная жидкость, без запаха и вкуса. Наличие в природе трех изотопов водорода (протий, дейтерий и тритий) и трех различных изотопов кислорода (кроме того, физики получили еще четыре радиоактивных изотопа кислорода) дает основание для подсчета, по которому, оказывается, могут существовать 42 вида вод и в том числе 33 радиоактивных. Девять разновидностей воды имеют только стабильные изотопы, они содержатся в природной воде.

До конца XVIII в. воду считали самостоятельным элементом и только А. Лавуазье в 1783 г., осуществив синтез воды из кислорода и водорода, показал, что она сложное вещество. Это было подтверждено и разложением воды над раскаленным железом, при котором образовывались водород и оксид железа.

Такие свойства воды, как плотность (1 *г/см*³), температура кипения (100 °С) и другие, являются основой для существующих единиц измерения.

Вода в огромных количествах используется промышленностью для нагрева и охлаждения разнообразных аппаратов, моторов и двигателей. Очень много пара вырабатывают различные теплоэлектроцентрали и котельные. Его используют в гидравлических прессах и машинах для получения большого давления. Гидромониторы и гидропушки дают тонкую струю воды огромной скорости, режущую не только дерево (без опилок), но и горные породы. Советский Союз является родиной гидравлического способа добычи торфа и угля, при которых вода не только добывает, но и транспортирует ископаемое. Конструкция водоэлектрической горелки позволяет развивать температуру до 20 000 °С. На крышах ряда заводов имеется «водяное зеркало» — слой воды толщиной 3—8 *см*, которое в летнее время способствует поддержанию постоянной температуры в цехах.

Вода — универсальный растворитель кислот, щелочей, солей и других веществ. Д. И. Менделеев писал в своем учебнике «Основы химии»: «Водные растворы представляют особый интерес уже потому, что в земле и в воде, в растениях и в животных, в химической практике и на заводах постоянно образуются растворы, и они играют важную роль в химических превращениях, всюду происходящих, так как вещества, перешедшие в раствор, представляют наилучшие условия для химических превращений, а именно: подвижность и возможное разъединение частей»[1].

Вода растворяет питательные вещества, необходимые для жизнедеятельности растений и животных, и тем самым подготавливает их к тем химическим реакциям, которые идут в живых клетках.

Большие количества воды расходуются при производстве промышленной и сельскохозяйственной продукции. Только одно растение подсолнечника за лето требует 200—250 *л* воды. На каждую тонну пшеницы идет до 1500 *м*³, хлопка — до 10 тыс. *м*³. При получении каждого куска ситца (42,6 *м*) расходуется до 2 *м*³ воды. Любая автомашина ежесуточно потребляет более 0,5 *м*³ воды.

Многие химические процессы ускоряются в присутствии воды. Но вода и непосредственно принимает активное участие в реакциях, например при получении кислот, гашении извести, в процессах гидратации, гидролиза и электролиза воды, в результате которого по-

---

[1] Д. И. Менделеев. Основы химии, т. 1. М.—Л., ГХИ, 1932, стр. 29.

Расход воды для производства некоторых продуктов

Наименование продукта	Расход воды на 1 $т$ продукта ($м^3$)	Наименование продукта	Расход воды на 1 $т$ продукта ($м^3$)
Кирпич	1—2	Фосфор	500
Стекло	20	Азотные удобрения	600
Сталь	270	Капрон	2500
Бумага	300		

лучаются водород и кислород. Водяной пар используется в больших количествах для производства водорода:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Вода обязательно требуется для процессов схватывания и твердения вяжущих материалов—цемента, гипса, извести — и широко применяется в различных процессах химической технологии не только для растворения, разбавления, но и для варки, выщелачивания, кристаллизации и т. п. Важно напомнить, что вода — это самое первое минеральное удобрение, которое человек с незапамятных времен стал применять для улучшения питания растений.

В некоторых химических соединениях содержится кристаллизационная вода. Если смочить белый порошок сульфата меди ($CuSO_4$) водой, то образуются мелкие синие кристаллы медного купороса:

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

При прокаливании такие вещества теряют кристаллизационную воду.

Органические химические производства потребляют гораздо больше воды, чем неорганические. Следует заметить, что доля предприятий, потребляющих воду, в химической промышленности значительно выше, чем в среднем по обрабатывающей промышленности.

ПОДГОТОВКА И ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ

Передвигаясь по земле и под землей и соприкасаясь с горными породами, вода обогащается различными солями и металлами. О масштабах разрушительной работы рек можно судить по тому, что только Аму-Дарья ежегодно переносит более 600 000 000 *т* частиц горных пород на тысячи километров. Подсчитано, что каждый год реки приносят в моря и океаны 3265 млн. *т* различных

растворенных веществ. Во всех океанах и морях планеты растворено до 20 млн. *км*^{3} разных минеральных солей. Если бы эти соединения извлечь, то они покрыли бы всю сушу земного шара слоем толщиной в 130 *м*. Только в одном озере Эльтон запасы соли превышают 3 млрд. *т*.

На дне Тихого океана находится примерно 1 500 000 млн. *т* металлических руд. В воде морей и океанов имеются почти все элементы периодической системы Д. И. Менделеева, и в том числе даже золото и уран. Небольшая речка Юрьева (Курильские острова) ежесуточно выносит в Охотское море 65 *т* алюминия, 35 *т* железа, что составляет в год 37 000 *т*. Водоросли планктона ежегодно потребляют 4 млрд. *т* солей азота, 1,2 млрд. *т* железа и другие вещества, растворенные в воде, т. е. расходуют железа больше, чем его производят за год все металлургические заводы мира. Природная вода содержит различные примеси минеральных и органических веществ, а также газы и микроорганизмы. Даже в дождевой воде, которая считается самой чистой, имеются растворенные газы и частички пыли Но, кроме растворенных веществ (соли кальция, железа, алюминия, магния, хлорид натрия, органические соединения и газы), в воде содержатся во взвешенном состоянии и механические примеси, от которых необходимо освободиться (мельчайшие частички глины, песка, остатки растений и животных).

Вода, в которой имеется большое количество растворенных солей кальция и магния, называется жесткой. При кипячении они превращаются в соли, уже нерастворимые в воде. Поэтому на стенках чайника или самовара образуется плотный, прочный слой солей — накипь, обладающая очень малой теплопроводностью. Появление такого осадка в трубах паровых котлов приводит к перерасходу топлива (например, накипь толщиной 5 *мм* вызывает перерасход топлива на 8%), перегреву стенок котла и даже может повлечь за собой взрыв котла. Паровые котлы современной теплоэлектроцентрали расходуют ежесуточно до 1,5 млн. *м*^{3} воды и более. Если бы воду не умягчать, то в котлах за каждые сутки оседало бы 15—20 *т* накипи. По этой причине их периодически останавливают на 10—15 дней для очистки. Если же котлы питаются водой, очищенной ионитами или с помощью перегонки (дистилляции), то они могут работать без остановки в 10 раз дольше, чем действующие на неочищенной воде.

В жесткой воде при стирке мыло плохо мылится и почти не образует пены. Таким образом, жесткость воды является одним из основных показателей ее качества и определения пригодности к использованию. Жесткость воды измеряется в специальных единицах — миллиграмм-эквивалент на литр (*мг-экв/л*); 1 *мг-экв* жесткости обозначает, что в 1 *л* воды содержится 20,04 *мг* кальция или 12,16 *мг* магния.

Различают жесткость карбонатную, некарбонатную и общую. Некарбонатная жесткость обусловливается наличием растворенных в воде хлоридов, сульфатов и других солей кальция и магния,

которые при кипячении воды не выпадают в осадок (осадок наблюдается только при упаривании воды, когда водный раствор окажется пересыщенным этими солями). Карбонатная жесткость характеризуется содержанием в воде бикарбонатов кальция и магния, способных при кипячении воды разлагаться и выпадать в осадок:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Такая жесткость может быть устранена предварительным подогревом воды и последующим отфильтрованием выпавшего осадка.

Общая жесткость воды выражает содержание в ней всех солей кальция и магния. Если их количество в воде в целом не превышает 3 *мг-экв* в 1 *л*, то такая вода считается мягкой, при наличии 3—6 *мг-экв* — средней и свыше 6 *мг-экв* в 1 *л* — жесткой.

Для сравнения отметим, что жесткость воды в Ладожском и Онежском озерах составляет 0,6 *мг-экв* на 1 *л* воды, в Неве — 0,7, в Ангаре — 2,0, Амуре — 2,9, Днестре — 3,9, Оби — 4,1, Москве-реке — 4,6, Волге — 5,4, Енисее — 5,6, Днепре — 5,7, Оке — 6,4, Доне — 7,0, Балтийском море — 13,9, Черном — 46, Каспийском — 74,0.

О связи жесткости воды с экономичностью использования последней говорит простой факт: так как жесткость невской воды в семь раз ниже, чем в Москве-реке, то при стирке белья в Ленинграде затрачивается мыла на 30 *г* меньше на каждое ведро воды по сравнению с затратами, которые необходимы в Москве.

При исследовании качества воды, кроме жесткости и сухого остатка после испарения, учитывают также ее температуру, цвет, запах, вкус, прозрачность, наличие мути, изменение при хранении, содержание двуокиси углерода, а также определяют кислую или щелочную реакцию.

Очистке и подготовке воды уделяется огромное внимание. Мировая статистика показывает, что ежегодно примерно 500 млн. человек становятся жертвами болезней из-за того, что не имеют в достаточном количестве чистой воды. Чтобы получить нужное количество питьевой воды, удовлетворяющей санитарным требованиям, необходимо ее долго и тщательно обрабатывать. Каждая водопроводная станция представляет собой сложное сооружение. При отборе воды из реки или озера она проходит через металлические сетки, оставляя на них водоросли, щепки и другие крупные загрязнения. Дальнейшее оседание механических примесей происходит в отстойниках. Затем в воду добавляют специальные вещества (коагулянты), которые помогают мельчайшим частичкам мути собраться в более крупные сгустки, оседающие на фильтре, состоящем из песка и гравия. Затем воду обеззараживают хлором, поскольку в каждом ее кубическом сантиметре содержатся тысячи микробов. Для этой же цели можно применять и другие средства, губительные для микроорганизмов, но не изменяющие вкусовых качеств воды — озон или ультрафиолетовое излучение. Подобные

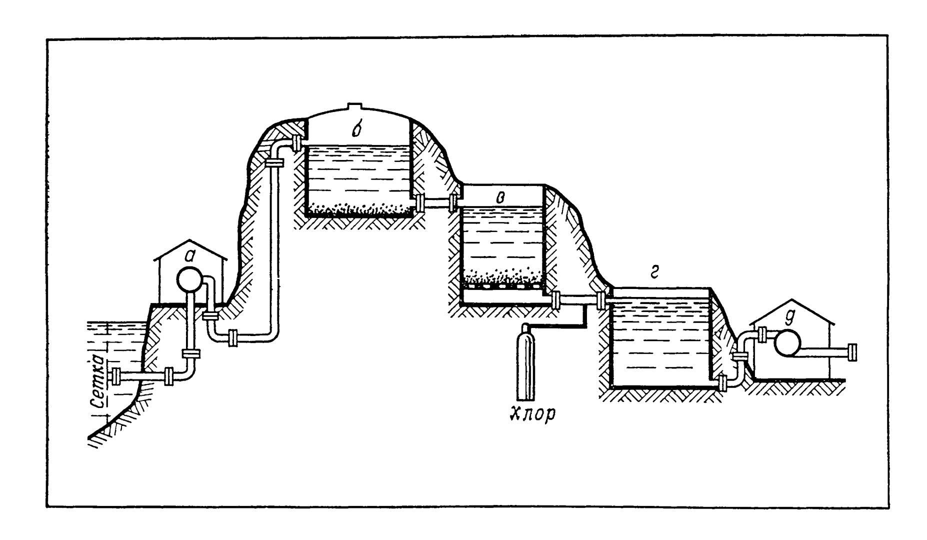


Рис. 37. Схема водоочистительной городской станции:

а — насос, перекачивающий воду из реки в отстойник; б — отстойник; в — песочный фильтр; г — сборник чистой воды; д — насос, подающий воду потребителям.

озонаторные установки действуют в Москве и Ленинграде. Только после этого питьевая вода поступает в распределитель, откуда мощными насосами подается по многокилометровой городской сети в квартиры.

Для питания котельных, электростанций и технологических процессов требуется вода, освобожденная от солей, вызывающих жесткость, растворенных газов и других веществ. Для этого применяют различные способы умягчения. При термохимическом методе добавляют во время нагревания такие химические соединения, как известь, соду, щелочи, фосфаты натрия с последующим отфильтрованием выпавшего осадка:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2NaCl$$

$$3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4$$

Все более широкое применение для умягчения воды получают ионообменные материалы, сокращенно называемые ионитами. Это твердые, нерастворимые в воде и других растворителях вещества (чаще всего в виде зерен), обладающие способностью обменивать содержащиеся в них катионы или анионы на другие катионы или анионы, находящиеся в растворе, пропускаемом через ионит. Применяемые в настоящее время иониты — это синтетические смолы, но есть и природные иониты: пермутиты, глауконит и другие ми-

нералы. Выпускаемые промышленностью иониты (на основе фенолоформальдегидных смол, меламиновых смол, полистирола, поливинилхлорида, смол, полученных сополимеризацией и др.) делятся на два основных класса: катиониты и аниониты. Именно иониты помогли успешно решить вопрос, который тысячелетиями волновал человечество: как морскую воду сделать пресной? Эту задачу безуспешно пытался решить более 2000 лет тому назад и Аристотель. И была она решена только в последние десятилетия.

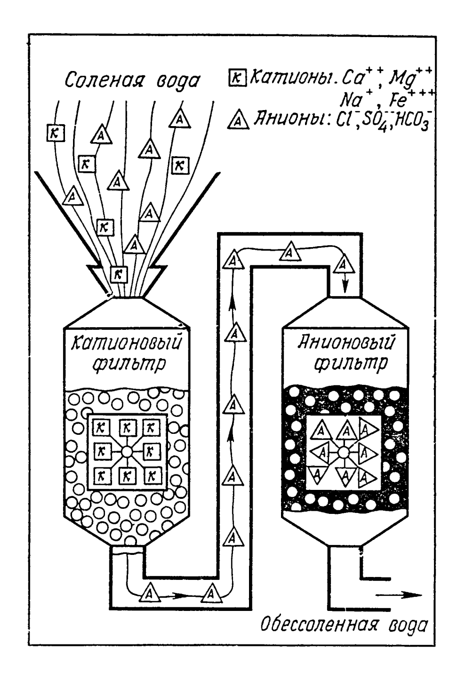


Рис. 38. Схема обессоливания воды ионообменными солями:
1 — фильтр с катионитом, 2 — фильтр с анионитом.

Как же умягчается вода ионитами? Для этого устанавливают обычно две колонны: с катионитом и анионитом, через которые последовательно пропускается жесткая вода. В катионите обмениваются катионы солей, растворенных в воде, а в анионите — анионы. Для большей надежности можно пропустить воду через буферный фильтр. В результате обмена ионов в ионитах в воде остаются только хорошо растворимые соли, неспособные к образованию накипи. После насыщения ионита поглощенные им ионы легко удаляются; одновременно с этим ионообменные свойства смолы полностью восстанавливаются (иониты заряжаются). С этой целью катиониты промывают кислотами, а аниониты — растворами щелочей. Циклы поглощения и восстановления (регенерации) можно повторять с одной и той же смолой многократно или же организовать непрерывный процесс умягчения воды, поставив параллельно две установки: в

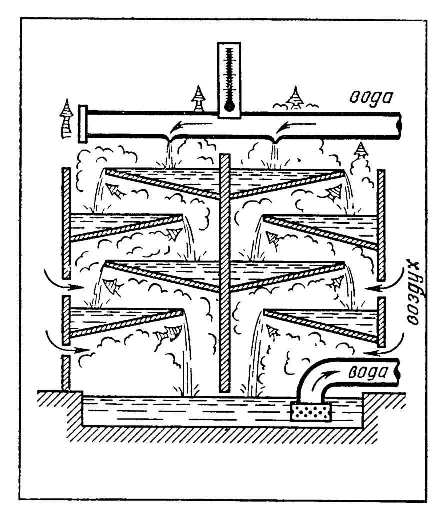


Рис. 39. Так работает градирия.

одной будет происходить поглощение, а в другой — восстановление (регенерация). Очищенная вода почти не имеет солей, вызывающих жесткость, и по своим качествам не уступает дистиллированной.

Бурное развитие промышленности вызывает стремительный рост потребления пресной воды. По некоторым подсчетам, в 1980 г. только в нашей стране безвозвратные потери воды, вошедшей в состав выпущенного продукта и теряемой в ходе процессов испарения, составят более чем годовой сток такой многоводной реки, как Волга. Насколько важна эта проблема, видно из того, что с января 1965 г. начались международные исследования водных ресурсов нашей планеты, рассчитанные на 10 лет.

Восполнение запасов пресной воды в настоящее время предполагается осуществить и уже частично осуществляется по следующим четырем направлениям: опреснение соленых вод, использование ледников, использование подземных вод, очистка промышленных сточных вод и возвращение их в производство.

Опреснение соленых вод уже сейчас осуществляется многочисленными методами: многокорпусная выпарка, вымораживание, электродиализ, с помощью солнечных испарителей, ионитов, атомной энергии и др. Если общая производительность опреснительных установок во всем мире в 1968 г. составляла 378 000 *м*³ в сутки, то по подсчетам — в 1975 г. она составит 2 260 000 *м*³ в сутки и дальше будет расти еще более быстрыми темпами.

Не случайно многие ученые считают, что открытие такого способа опреснения морской воды, при котором цена пресной воды будет немного превышать ее обычную стоимость, по своему значению и результатам равноценно открытию атомной энергии.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ И ИХ ОЧИСТКА

Огромное значение имеет использование промышленных вод. С этой целью горячие воды после завершения процесса охлаждают в градирнях (эти сооружения имеют высоту до 100 *м* и диаметр до 80 *м*), в специальных водоемах и др. Особенно важна очистка и возвращение в технологический процесс сточных вод. Можно привести такой пример: при добыче нефти с морского дна и ее перевозке в разные страны ежегодно попадает в океаны и моря около 30 млн. *т* нефти. Достаточно 1 *л* нефти, чтобы лишить кислорода 400 000 *л* морской воды, что губительно сказывается на животном и растительном мире. Подсчитано, что в реках и озерах Франции содержится загрязняющих веществ почти 6 млн. *т* и для их вывоза потребовалось бы 10 000 железнодорожных составов. Только один Нью-Йорк ежегодно сбрасывает в воды Атлантического океана около 6 млн. *т* твердых отходов и 5 млн. *м*³ грязи из городской канализации. Химики подсчитали, что в промышленных стоках имеется до 10 000 разнообразных примесей.

Снижение концентраций вредных примесей в сточных водах не только уменьшает производственные потери, но и облегчает последующую очистку таких вод, извлечение из них и утилизацию химических веществ.

В настоящее время усиленно развивается оборотное (или многократное) использование загрязненных вод. Для этой цели применяются следующие способы:

1) промышленные сточные воды после очистки снова возвращают в тот же процесс;

2) после завершения одной операции, используют сточные воды в последующей, при условии, что имеющиеся примеси в воде не повлияют на ход технологического процесса и качество выпускаемой продукции;

3) повторное использование сточных вод после очистки для разных технологических процессов и других нужд.

Большое значение имеет сокращение потребления воды в технологическом процессе с тем, чтобы в конечном итоге перейти к «сухим процессам» — без образования сточных вод, к созданию замкнутого цикла: очистка — производство — очистка — производство и т. д.

Все многообразные методы очистки промышленных вод можно объединить в следующие основные группы:

Регенерационная очистка. Таким способом очищают, например, сточные воды цехов химической обработки металлов. К этой же группе методов относится и применение ионообменных смол и активированного угля.

Физико-химические методы. Удаление флотацией из сточных вод нефти, бумажного волокна. С помощью шлака и золы из сточных вод извлекаются фенолы.

Термические методы. Сточные воды подвергаются воздействию воздуха при высоких температурах и давлениях. Они могут также сжигаться в специальных топках, с добавкой жидкого или твердого топлива, выпариваться.

Биохимические методы. Эти процессы осуществляются в различных аппаратах: башенные биофильтры, биофильтры с принудительной циркуляцией и др. В результате жизнедеятельности микроорганизмов органические вещества, содержащиеся в сточных водах, превращаются в оксид углерода (IV), воду и нейтральные вещества. Применяя специальные культуры микроорганизмов, можно окислить остатки нефтепродуктов, фенолы и другие органические соединения. Биологическая очистка осуществляется как в естественных, так и в искусственных условиях.

Комбинация различных методов очистки позволяет нефтеперерабатывающим заводам обеспечить высокую чистоту промышленных вод.

Г. Б. Анфилов

ВОДА — ТОПЛИВО БУДУЩЕГО

Природа не обидела людей звездным топливом. Более того, человек будет пользоваться самым эффективным термоядерным горючим — не обычным легким водородом, а его активными изотопами — дейтерием и тритием.

Сверхтяжелый водород (получают облучением лития медленными нейтронами в ядерном реакторе. — *Сост.*) тритий приобретает репутацию важнейшего энергетического сырья. Именно он даст возможность строить термоядерные суда, самолеты, ракеты. И уже сейчас ученые думают над проектами термоядерных двигателей. Реакторы, работающие на чистом дейтерии, обещают быть более громоздкими и потому непригодными для использования на транспортных машинах. Зато для стационарных энергосиловых установок дейтерий послужит превосходным горючим. Ведь тяжелого водорода в распоряжении человека очень много. Он находится в самой обыкновенной воде. На каждые 6000 атомов легкого водорода воды приходится один атом дейтерия. И добыча дейтерия даже в наши дни не представляет больших трудностей. Для этого есть много способов. Даже сегодня мировое производство дейтерия вполне обеспечило бы современную индустрию энергией, если бы мы уже умели «сжигать» тяжелый водород в термоядерных реакторах. А если сравнивать количество энергии, которое освобождается при ядерном сжигании дейтерия и обычном сжигании угля, то придется сделать вывод, что сейчас по энергетической ценности получение дейтерия обходится дешевле, чем добыча угля.

Термоядерные электростанции на тяжелом водороде займут главенствующее положение в энергетике грядущих веков. Трудно привыкнуть к мысли, что это будут электростанции, для работы которых понадобится только вода. Одна вода — и ничего больше! И станции эти будут извлекать из воды поистине сказочную силу. Ведь преобразование в гелий грамма дейтерия сопровождается освобождением 100 тыс. *квт·ч* энергии. Тяжелый водород, извлеченный из двух стаканов воды, способен дать столько же энергии, сколько сжигание 200 *л* (стандартной бочки) бензина.

Воды на нашей планете 1400 миллионов миллиардов тонн. В ней содержится 25 тыс. миллиардов тонн тяжелого водорода. Этого запаса человечеству хватит на сотни миллионов лет.

С появлением термоядерных электростанций на Земле начнется эпоха невиданного энергетического изобилия. Всюду, где есть вода, энергию можно будет добывать в совершенно неограниченных количествах. Отпадет необходимость в перевозке топлива, в передаче электрического тока на далекие расстояния. Уголь, нефть, торф целиком перейдут в ведение химиков. Расцветет могучая техника металлургии, машиностроение. Владея энергией, наши потомки

станут полновластными хозяевами природы. Даже климат подчинится человеку. Поистине безграничные возможности ждут индустрию будущего.

(Детская энциклопедия, т. 3. М., Изд-во АПН РСФСР, 1959)

В. В. Синюков, Ю. И. Соловьев

УЧЕНИЕ О ПРИРОДЕ ЖИДКОСТЕЙ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК)

Теория растворов есть первый пример и образец для основания истинной физической химии.

М. В. Ломоносов

Учение о растворах представляет огромный теоретический и практический интерес, являясь одним из важнейших разделов физической химии. Одну из ветвей общего учения о растворах составляют водные растворы, имеющие достаточно древнюю «биографию» в истории человеческих знаний. Еще в глубокой древности люди пользовались водными растворами при изготовлении строительных материалов. С некоторыми конкретными представлениями о растворах, несомненно, связано и искусство бальзамирования, достигшее в древнем Египте высокого развития.

Рост кустарного ремесла, фабричного производства и крупной промышленности неустанно требовал дальнейшего углубления знаний как теоретических, так и практических, связанных с разработкой отдельных направлений общего учения о растворах. В сущности говоря, мы даже не всегда представляем, насколько значительна роль растворов в нашей жизни. С растворами связано не только развитие тех или иных отраслей промышленности на протяжении всей истории человечества, но и возникновение жизни на Земле, развитие ее биологических циклов. Еще в глубокой древности практические наблюдения показывали, что морская вода определенным образом воздействует на различные металлы, а при ее испарении остаются соли.

Однако первые попытки изучения растворов были предприняты М. В. Ломоносовым в 50—60-х годах XVIII в. Им разработана большая программа изучения растворов, поражающая своей глубиной и правильным пониманием физической сущности процесса растворения.

В конце XVIII в. проводятся достаточно широкие экспериментальные работы по изучению различных водных и неводных растворов с целью выяснения их химических и физических свойств. Роль воды в связи с открытием все новых и новых ее аномалий (свойств) уже не кажется такой простой, и исследователями предпринимаются первые попытки по выяснению ее природы.

УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ ОТ К. Л. БЕРТОЛЛЕ ДО Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Начало XIX в. в истории химии ознаменовано выдающимися открытиями, разработкой таких теоретических положений, которые определили на долгие годы основные пути развития химической науки. В это время создаются новые предпосылки для изучения природы растворов и явлений растворения.

В 1803 г. появилась знаменитая книга К. Бертолле (1748—1822) «Опыты химической статики», в которой проводилась идея об отсутствии резкой границы между тем, что мы называем химическими соединениями и растворами. В качестве примеров химических соединений переменного состава он приводит растворы, металлические сплавы и стекла.

К. Бертолле впервые высказал мысль о том, что неопределенные химические соединения (переменного состава) образуются при действии более слабых сил химического сродства между молекулами вещества в сравнении с теми, которые возникают при образовании химических соединений, имеющих постоянный состав. Спор, возникший между французскими химиками Ж. Прустом и К. Бертолле, касался именно этих вопросов.

На протяжении нескольких лет К. Бертолле доказывал возможность существования неопределенных соединений, а Ж. Пруст признавал только определенные химические соединения, образованные за счет прочных сил сцепления и подчинявшиеся стехиометрическим законам (постоянства состава, эквивалентов, кратных отношений). Поэтому растворы им рассматривались как смеси. Большинство химиков того времени склонялось на сторону Ж. Пруста, взгляды которого вскоре были подтверждены выдающимися исследованиями Д. Дальтона, создавшего атомистическую теорию. На протяжении XIX столетия вопрос о наличии неопределенных соединений оставался неясным и экспериментально существование их было доказано только в начале XX в. Н. С. Курнаковым.

Сама идея существования неопределенных соединений, безусловно, должна быть признана выдающейся. Однако изменчивость, неопределенность состава и свойств растворов не позволяли подчинить их законам образования химических соединений (законам постоянства состава и кратных отношений).

Поскольку в начале XIX в. химия пошла по пути изучения определенных соединений, то растворы как бы остались в стороне. Они практически исключались из области химических исследований. Такому положению способствовало и то, что под влиянием авторитета Я. Берцелиуса в первой трети XIX в. получили развитие новые взгляды на природу растворов. Согласно созданной им электрохимической теории причиной химических явлений считалась электрическая полярность. В том же случае, когда не наблю-

далось этой полярности для целого класса веществ (в том числе для растворов), такие вещества не находили места в электрохимической системе. Естественно поэтому, что Я. Берцелиус и его сторонники не могли признать растворы химическими соединениями. Они рассматривали растворение как химический процесс только тогда, когда частицы растворенного вещества распределяются между частицами воды. Такой подход положил начало развитию физического направления в теории растворов и как бы противопоставлялся химической теории, доказывавшей наличие соединений неопределенного состава (а не механических смесей) при растворении соли в воде или в каком-либо другом растворителе. Физическое направление развивалось и поддерживалось многими учеными, а идеи о наличии неопределенных соединений не находили поддержки. Но, несмотря на это, они все же оказали большое влияние на дальнейшее развитие учения о растворах.

Сторонниками химической теории растворов в первой половине XIX в. были Х. Поггендорф, Г. И. Гесс, Т. Грэм, Л. Гмелин, Г. Копп и др.

Следует отметить, что исторически изучение растворения шло главным образом по трем основным направлениям: изучение растворения твердых веществ в жидкостях, затем газов в жидкостях и жидкостей в жидкостях.

До середины XIX в. преобладало главным образом первое направление. Особенно интересны работы знаменитого французского химика Ж. Гей-Люссака (1778—1850). Им были поставлены первые точные экспериментальные исследования растворимости твердых веществ в жидкостях (солей в воде).

Изучению растворимости газов в жидкостях посвящены работы В. Генри, открывшего первый закон растворения газов при разных давлениях (1802): «Количество любого газа, поглощаемого водой, увеличивается в прямой пропорции к давлению газа на поверхности воды», т. е., чем больше давление газа, тем больше его будет растворяться.

В 1807 г. Дж. Дальтон показал применимость этого закона к газовой смеси, введя понятие о парциальном давлении, без которого закон В. Генри не мог получить истинного смысла. По этому закону общее давление смеси газов, находящихся в определенном объеме, равно сумме тех индивидуальных давлений, которыми обладал бы каждый отдельно взятый газ, если бы он один при той же температуре занимал объем, равный объему всей смеси газов. Данные два закона легли в основу изучения всех явлений растворимости газов в жидкостях.

Что касается растворимости жидкостей в жидкостях, то этот вопрос долгое время оставался совершенно не изученным. В таких известных учебниках, как руководства Л. Гмелина, Г. Коппа и др., были самые общие указания о том, что есть жидкости, которые взаимно растворяются в определенных пропорциях или смешиваются во всех возможных пропорциях, а отдельные — вообще

не растворяются. Одним словом, полностью отсутствовали какие-либо качественные и количественные измерения растворимости жидкостей. Начало таких исследований относится к 1858 г., когда появились работы русского химика Д. Н. Абашева. Он начал изучать явления взаимного растворения жидкостей, полагая, что это простейший случай растворения, когда нет изменения агрегатного состояния и не происходит резкого изменения физических свойств компонентов раствора. Д. Н. Абашев стремился найти связь между свойствами раствора и свойствами образующих его компонентов. К концу первой половины XIX в. был собран большой экспериментальный материал, полученный при изучении отдельных свойств растворов, но отсутствие теоретических концепций не давало возможности его обобщить. Исследователи обращали внимание главным образом на нахождение определенных соединений в растворах, механически смешанных с остальной частью растворителя. Вопрос об условиях существования гидратов в растворах оставался невыясненным. Потребности практики и развитие теории растворов в целом все настойчивее требовали (60—70-е годы XIX в.) решения проблемы взаимодействия образовавшихся в растворах соединений с остальными частицами растворителя, т. е. водой, если речь шла о водных растворах.

УЧЕНИЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА О РАСТВОРАХ

Понимая важность изучения растворов или «неопределенных соединений» для теоретической химии и практической деятельности, Д. И. Менделеев уже в самом начале своей исследовательской работы приступил к изучению растворов. Много лет спустя он писал, что область неопределенных химических соединений, особенно растворов и сплавов, и тесная связь их с определенными соединениями глубоко занимала его с самого начала научной деятельности (50-е и 60-е годы XIX в.).

Изучая природу растворов, Д. И. Менделеев был убежден в том, что между свойствами и составом веществ существует тесная связь и строгая зависимость. Все труды ученого пронизывает эта идея. Она оказалась исключительно плодотворной и помогла ему сделать блестящие открытия и обобщения. Среди них самыми выдающимися являются периодический закон и учение о растворах.

В 1865 г. была опубликована докторская диссертация Д. И. Менделеева «О соединении спирта с водой», посвященная изучению связи определенных и неопределенных соединений. В ней решался вопрос о существовании в растворах определенных химических соединений.

Основные положения учения о растворах были развиты Д. И. Менделеевым в 1883—1887 гг. В это же время он собрал и систематизировал большой фактический материал, который в

виде стройной системы вошел в его классический труд «Исследование водных растворов по удельному весу» (1887).

Д. И. Менделеев пришел к твердому убеждению, что растворы представляют собой жидкие динамические системы, находящиеся в условиях подвижного химического равновесия и диссоциации, образованные частицами растворителя, растворенного вещества и тех соединений, которые образуются между компонентами. Им показано, что максимум изменения в свойствах, выраженный особой точкой, отвечает определенному соединению в растворе. Например, водным растворам серной кислоты и спирта соответствуют следующие гидраты:

$$H_2SO_4 \cdot H_2O, \quad H_2SO_4 \cdot 6H_2O \text{ и т. д. или}$$

$$C_2H_3OH \cdot H_2O, \quad C_2H_5OH \cdot 3H_2O \text{ и т. д.}$$

В растворе, по мнению Д. И. Менделеева, происходит не механическое распределение различных частиц, а вполне определенное взаимодействие, обусловленное силами химического сродства. Эту теорию он старался обосновать различными экспериментальными данными. Представители Лейпцигской школы химиков, во главе которых стоял В. Оствальд, придерживались другой точки зрения. Они развивали физическую теорию растворов, которая получила в конце XIX в. достаточно большое распространение. Но физическая теория растворов без привлечения химической теории была не в состоянии объяснить взаимодействие растворенного вещества с растворителем. Стало очевидным, что химическая теория, выдвинутая Д. И. Менделеевым, глубоко научно обоснована и подтверждается большим количеством опытных данных. Его идеи получили в дальнейшем признание и легли в основу учения о растворах, развиваемого прежде всего отечественной химической школой.

Таким образом, в последней четверти XIX в. предпринимались различные попытки обосновать наблюдаемые закономерности при изучении растворов. Теория жидкого состояния привлекает внимание многих исследователей. В этот период появляются такие выдающиеся теории, как химическая теория Менделеева, теория непрерывности газового и жидкого состояния Ван-дер-Ваальса, осмотическая теория растворов Вант-Гоффа, теория электролитической диссоциации Аррениуса.

ГИДРОЛЬНЫЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ВОДЫ

В 70—90-х годах XIX в. учение о растворах становится одним из основных направлений физической химии, занимая ведущее место как в теоретических, так и практических исследованиях.

Для развития теории жидкого состояния большое значение имеют работы по изучению строения воды, которая является основным компонентом водных растворов электролитов.

Экспериментальные исследования различных свойств воды показали, что молекулы воды группируются в определенном порядке, а не произвольно размещаются в жидком состоянии. Такой подход давал возможность объяснить некоторые ее необычные свойства (аномалии) и выдвинуть первые предположения относительно строения «жидкой» воды.

В 1884 г. американский химик Г. Уайтинг одним из первых высказал идею, согласно которой вода представляет собой смесь «льдоподобных» молекул с «истинно жидкими» частицами. Различные авторы считали, что молекулы воды в зависимости от внешних условий способны объединяться в группы или ассоциаты, состоящие из двух, трех, четырех и большего числа молекул. Отдельные исследователи указывали даже на ассоциаты, содержащие до двадцати молекул.

В 1892 г. появилась работа немецкого физика Рентгена «Строение жидкой воды», сыгравшая важную роль в развитии теории жидкого состояния. Он показал, что жидкая вода состоит из двух различных видов молекул, которые и определяют всю совокупность ее свойств. Хотя представления, связывающие строение воды с наличием «льдоподобных» и «истинно жидких» молекул, выдвигались в той или иной форме и в более ранних работах, но широкое распространение они получили только после исследования Рентгена. На протяжении двух последующих десятилетий эти идеи были в основе многочисленных трудов по изучению воды и водных растворов электролитов.

К работам по изучению ассоциированных жидкостей относятся исследования известного английского химика В. Рамзая, Д. Шильдса и др. В 1900 г. австралийский ученый Вильям Сазерленд впервые предложил термин «гидроль» для свободных молекул воды H_2O, «дигидроль» — для $(H_2O)_2$ и т. д. С этого момента все теории, рассматривающие жидкую воду, как состоящую из различного вида молекул, стали называться гидрольными теориями жидкой воды.

В первой четверти XX в. появилось довольно большое количество таких теорий, пытающихся раскрыть строение воды, исходя из чисто гипотетических соображений. Выдвинутая «двухструктурная» модель в этих ранних теориях давала возможность все же удовлетворительно объяснить отдельные свойства воды, связав их с ее строением. Однако, не имея никаких экспериментальных данных о строении льда до открытия рентгеноструктурного анализа, эти учения оказывались не в состоянии вскрыть весь сложный механизм строения воды для каждого ее агрегатного состояния. Они опирались в основном на более или менее удачную фантазию и интуицию их авторов и вопрос по существу сводился к обсуждению наличия в жидкой воде наиболее вероятных форм ассоциатов: $(H_2O)_2$ — дигидроль; $(H_2O)_3$ — тригидроль и т. д.

Первые экспериментальные данные о строении кристаллического льда дали возможность отойти от гидрольных представлений

и признать их ошибочными. А двухструктурная модель, рассматривающая жидкую воду как смесь «льдоподобных» и «истинно жидких» молекул, стала развиваться на совершенно новой основе с учетом тех достижений, которые были сделаны в области изучения структуры твердых и жидких тел, с развитием рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ЖИДКОСТИ

В 1916 г. П. Дебай и П. Шеррер[1] впервые использовали рентгенографию для изучения строения жидкостей. Это было одним из важнейших достижений науки на пути познания строения жидких тел. Оказалось, что жидкости и мелкокристаллические порошки дают сравнительно близкую картину на рентгенограммах. А это означало, что в их строении имеется много общего. Такое открытие нанесло первый удар незыблемой ранее теории Ван-дер-Ваальса, считавшей, что частицы, составляющие жидкость, размещаются также произвольно, как и в газе. На протяжении многих десятилетий поэтому полагали, что газы и жидкости близки по своему строению, которое принципиально отлично от строения твердых тел. Убеждение в этом было столь укоренившимся и прочным, что даже экспериментальные данные рентгенографии, показавшие ошибочность такой точки зрения, далеко не сразу были приняты научной общественностью и подвергались сомнению.

Высказанные опасения оправдывались тем, что расшифровка рентгенограмм в первые годы использования этого метода делалась произвольно и успех во многом зависел от интуиции исследователя. Необходим был довольно строгий математический метод для обработки рентгенограмм, только в этом случае можно надеяться на получение определенных выводов о строении жидких тел. Но это оказалось не так просто сделать. Потребовались усилия многих исследователей на протяжении почти десяти лет, прежде чем была решена эта проблема.

С начала 20-х годов представления о строении жидкости формировались на основе экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа. Ученые все больше убеждались в исключительном значении открытия П. Дебая и П. Шеррера и уже мало кто пытался отрицать наличие ближнего порядка[2] в размещении час-

---

[1] П. Дебай — известный физик-теоретик, научную деятельность начал в Германии, а с 1940 г. — проф. Корнеллского университета в Итаке (США). Лауреат Нобелевской премии (1936) и иностранный член Академии наук СССР (1924). П. Шеррер — один из сотрудников П. Дебая.

[2] В отличие от твердых тел жидкости обладают только ближним порядком. Особенности такого порядка заключаются в том, что если мы возьмем какую-либо молекулу в жидкости, то лишь ее ближайшие соседи будут размещаться в определенном порядке. С увеличением расстояния этот порядок будет выражен менее четко, и на достаточно «большом» расстоянии размещение частиц становится беспорядочным, т. е. аналогичным газовому состоянию.

тиц, составляющих жидкость. Но возникало много новых вопросов, на которые ученые пока не могли ответить. Почему, например, в жидкости имеется только ближний порядок? Какие именно частицы, молекулы, атомы или ионы осуществляют такой порядок? Каковы размеры упорядоченных областей? Особенно много недоумений вызывала вода, строение которой еще совсем недавно казалось достаточно ясным и сравнительно простым. В свете таких событий утрачивали свою былую силу гидрольные теории, и лишь отдельные «элементы» этих представлений в той или иной форме продолжали еще много лет существовать.

До начала 30-х годов выдвигались многочисленные теории, которые пытались раскрыть строение водных и неводных растворов электролитов. Многие из них также быстро умирали, как и рождались, и лишь немногим судьба уготовила громкую известность и широкое признание. Это прежде всего относится к электростатической теории Дебая—Хюккеля[1]. Но она не была универсальной, и область ее применения оказалась ограниченной очень малыми концентрациями сильных электролитов.

Внимание ученых привлекали водные растворы, с которыми приходилось постоянно сталкиваться как при разработке технологических процессов, так и во многих других теоретических и практических исследованиях.

Наибольшее распространение получили две теории жидкого состояния, одна из них принадлежала английскому исследователю Г. Стюарту, другая — лауреату Нобелевской премии П. Дебаю.

Г. Стюарт считал, что в жидкостях, в том числе и в воде, существуют области, характеризуемые наличием ближнего порядка, которые как бы вкраплены среди беспорядочно расположенных одиночных молекул. Автор назвал свою теорию сиботактической теорией жидкости, считая, что области с правильным, упорядоченным расположением молекул систематически повторяются в жидкости. Проводя аналогию с твердыми телами, можно сказать, что кристаллические участки как бы равномерно вкрапливаются в аморфную массу.

П. Дебай развивал другую теорию строения жидкости, полагая, что говорить можно только о ближнем порядке в пределах 10—20 Å (ангстрем)[2], а дальше размещение частиц становится все более расплывчатым (беспорядочным) и какая-либо система в их распределении не прослеживается.

Ученые понимали, что без знания структуры воды невозможно раскрыть строение растворов. Однако все имеющиеся теории

---

[1] П. Дебай и Э. Хюккель в 1923—1925 гг. предложили теорию растворов, основная мысль которой заключалась в том, что в растворе электролита катионы и анионы взаимно притягиваются. Вблизи какого-либо катиона, вследствие электростатического притяжения, чаще и дольше будут находиться анионы, чем одноименно заряженные катионы.

[2] *Ангстрем* — стотысячная доля миллиметра.

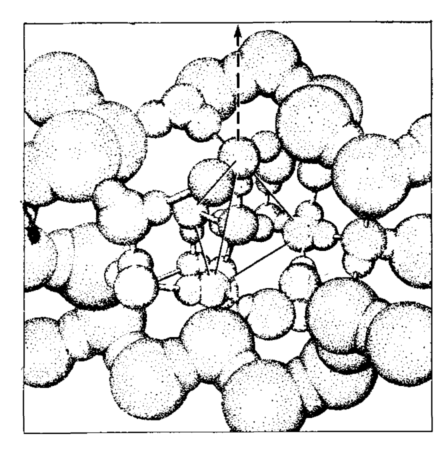


Рис. 40. Кристаллическая структура льда: линиями выделено тетраэдрическое расположение четырех атомов кислорода вокруг каждого кислородного атома.

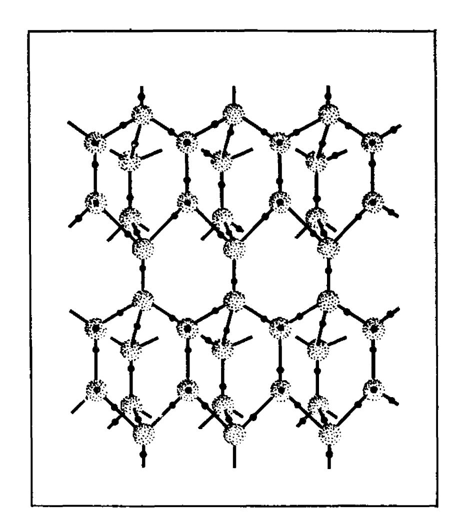


Рис. 41. Структура льда.

не укладывались в рамки математических законов, а потому не приходилось говорить об их количественной стороне. Но именно количественный подход, а не гипотезы качественного характера могли пролить свет на многие вопросы строения воды и ее растворов.

К концу 20-х годов рентгенография помогла раскрыть структуру кристаллического льда. Казалось, нет ничего проще, как предположить подобное строение и в жидкой воде, но эту загадку не так легко удалось решить. Ранее считали, что при плавлении любого твердого тела происходит разрушение кристаллической решетки; те мощные силы, которые удерживают частицы в твердом состоянии, ослабевают под влиянием теплового движения частиц, и размещение их в расплаве становится в значительной степени беспорядочным, или, как принято говорить, хаотическим. Рентгенография показала, что такой взгляд нуждается в уточнении, поскольку в размещении частиц, составляющих жидкость, существует ближний порядок.

Исследование воды, проведенное в 1922 г., подтвердило принципиальный взгляд на ее строение, но как именно размещаются молекулы в воде, в те годы еще не было установлено. Многочисленные эксперименты окончательно убедили в том, что в воде действительно существует ближний порядок, и даже была сделана попытка вычислить кратчайшее расстояние между молекулами. Однако используемые тогда методы были далеки от совершенства, и структура воды в 20-е годы все еще продолжала оставаться загадкой, а многие ее свойства по-прежнему находили противоречивые объяснения.

Но события развивались, накапливались все новые и новые экспериментальные факты по изучению воды и растворов. Противоречия, которые неизбежно возникали при интерпретации того или иного эксперимента, невольно становились той движущей силой, которая в конце концов привела к рождению теории структуры воды. Это случилось в 1933 г., когда английские исследователи Дж. Бернал и Р. Фаулер опубликовали свою знаменитую статью «Теория воды и ионных растворов», ставшую теперь поистине классической работой.

РАЗРАБОТКА КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТРУКТУРЫ ЖИДКОЙ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Замысел этой теории возник у Дж. Бернала в дни его пребывания в Москве в 1933 г. Находясь в составе английской делегации, Дж. Бернал некоторое время провел в Советском Союзе, знакомясь с постановкой научно-исследовательских работ. В день отлета на родину делегация прибыла на центральный аэродром, начался сильный дождь, и рейс был отложен. Дж. Бернал стоял под навесом и наблюдал, как струйки дождя разбрызгиваются рядом с ним. Вдруг его осенила блестящая идея относительно структуры воды. Он поделился мыслями со своим коллегой физиком Р. Фаулером.

Дж. Бернал и Р. Фаулер пришли к выводу, что молекулы воды имеют не плотную упаковку, как, например, бильярдные шары, размещенные в ящике, а ажурную, т. е. с большим количеством пустот. Главная заслуга Дж. Бернала и Р. Фаулера заключается именно в том, что они впервые указали на ажурную упаковку молекул воды. Если каждую молекулу представить в виде маленькой пирамидки, то у ее четырех углов располагаются другие молекулы — пирамидки. Такое расположение называется тетраэдрическим, и, следовательно, жидкая вода имеет тетраэдрическую структуру. Это блестящее предсказание было глубоко обоснованным, и все же в научном мире столь неожиданный подход к структуре воды был воспринят с большой осторожностью. Их идеи в дальнейшем неоднократно проверялись экспериментально и всякий раз находили все большее и большее подтверждение.

Не менее важную роль для понимания свойств и строения жидкой воды имеет и другой вывод Дж. Бернала и Р. Фаулера относительно существования ее различных форм. По их мнению, в воде имеется три различных типа координации или размещения молекул. Первый тип существует до $+4°$ С и имеет тетраэдрическую координацию молекул, расположенных в виде гексагональных колец. С повышением температуры эта конфигурация сохраняется, но размещаются молекулы несколько иным способом, т. е. упаковка становится более плотной и напоминает кварцеподобную структуру — вода II. (Дальнейшие исследования это не подтвердили.)

При 200—300° С появляется вода III, тепловое движение разрушает тетраэдрическую конфигурацию, и молекулы размещаются подобно бильярдным шарам в ящике, т. е. имеют плотную упаковку. При переходе к воде III должно происходить сжатие молекул и перестройка ажурной структуры в структуру плотной упаковки. Но тепловое движение настолько разъединяет молекулы, что эффект сжатия перекрывается и среднее межмолекулярное расстояние даже возрастает.

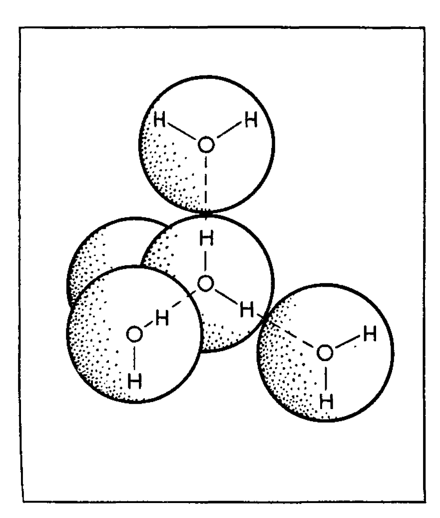


Рис. 42. Тетраэдрическое размещение молекул воды.

При +4° С структура воды сохраняет гексагональные кольца тетраэдрически координированных молекул. Тетраэдрическая конфигурация молекул воды по существу определяется электронным строением отдельной молекулы, отрицательные и положительные заряды в которой размещены по четырем полюсам. С повышением температуры конфигурация этих колец искажается, молекулы как бы стремятся освободиться от своих ближайших соседей и система упаковки их носит явно выраженный беспорядочный характер.

Таким образом, можно говорить только о двух формах конфигурации молекул в жидкой воде, одна из них имеет ажурный характер и осуществляется при низких температурах, другая определяется как плотная упаковка и возникает сравнительно при высоких температурах. Теперь мы имеем дело с принципиально новым подходом к строению воды, и термин «структура» только с этого момента получает конкретный смысл, за которым стоят не абстрактные гидрольные группы, а строгие и точные представления о размещении молекул воды в жидком состоянии.

В дальнейшем теоретические и экспериментальные исследования структуры воды пополнились огромным количеством новых работ. Вот уже на протяжении четырех десятилетий идеи Дж. Бернала и Р. Фаулера служат прекрасным фундаментом, на котором успешно развиваются структурные теории воды и водных растворов.

Наиболее общую картину строения растворов в настоящее время дает подход, который рассматривает как бы в совокупности и взаимосвязи структуру раствора, тепловое движение частиц и взаимодействие различных сил, возникающих между частицами.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ УЧЕНИЯ О РАСТВОРАХ

Конечно, было бы ошибкой полагать, что только структурные факторы определяют физические и химические свойства растворов, но их первостепенная роль, пожалуй, неоспорима.

Прежде всего выясним, что такое раствор? Как взаимодействует растворенное вещество и растворитель? Если в качестве растворителя берут воду, то, как связаны молекулы ее между собой, мы уже выяснили. Но что же происходит с ними, если к воде будет добавлена какая-либо соль, например хлорид натрия или калия и т. д. Вот здесь и скрывается загадка, которую на протяжении нескольких десятилетий и даже сотен лет пытаются раскрыть ученые. И хотя уже многое сделано для понимания этого вопроса, но далеко еще не все проблемы в теории растворов решены и в настоящее время. Как это ни странно, теория растворов на сегодняшний день оказалась наименее изученной и наиболее сложной областью из всех разделов химии. Поэтому новому поколению химиков есть где попробовать свои силы и вписать новые страницы в учение о растворах.

Вернемся все же к нашему вопросу и посмотрим, что происходит при растворении соли? Поскольку взятая нами соль (хлорид натрия), как известно, в растворе распадается на ионы, то в нем, кроме молекул воды, будут находиться и ионы. Как ведут себя ионы в растворе, долго оставалось неясным. Создатель теории электролитической диссоциации С. Аррениус и его ученые коллеги Я. Вант-Гофф и В. Оствальд были убеждены, что ионы свободно путешествуют в растворе, а вода представляет собой лишь механическую среду для их передвижения. Но вскоре экспериментаторы установили, что в электрическом поле ионы, обладающие маленьким радиусом и, следовательно, большой плотностью заряда, движутся медленнее, чем ионы с большим радиусом. Этот, казалось бы, противоречивый факт заставил многих задуматься.

Ученые полагали, что поскольку вода является лишь механической средой, то, очевидно, движение больших ионов должно как бы притормаживаться, но эксперименты показывали обратное. Они двигались быстрее. В чем же здесь дело?

Выдвигались различные предположения, но загадка оставалась загадкой. Даже такие авторитеты, как С. Аррениус и Я. Вант-Гофф, не находили правильного ответа. Первые шаги к раскрытию этой тайны были сделаны И. А. Каблуковым и В. А. Кистяковским, тогда еще совсем молодыми химиками, только начинавшими исследовательскую работу. В годы советской власти их имена стали широко известны у нас и за рубежом. И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский отдали много сил не только организации химической науки в нашей стране, но и создали новые направления, воспитав большое количество учеников. Они организовали

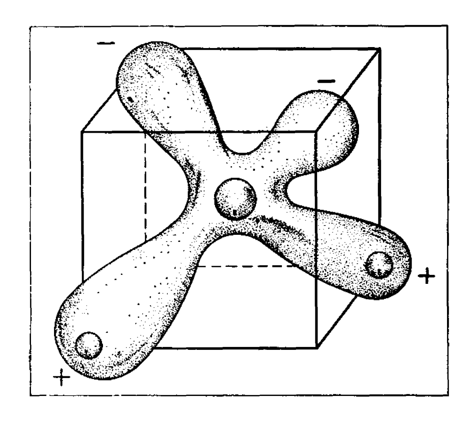


Рис. 43. Электронная модель молекулы воды.

целые коллективы специалистов-химиков, которые продолжают успешно работать и в наши дни.

В конце XIX в. молодой И. А. Каблуков и почти одновременно с ним В. А. Кистяковский пришли к выводу, что, очевидно, ионы движутся не одни, а увлекают с собой некоторое количество воды и, чем меньше радиус иона, тем большее количество молекул воды ион может удерживать вокруг себя. Такое явление стало называться гидратацией. Гидратированный ион как «шубой» окружен молекулами воды. Эта блестящая идея пролила свет на многие вопросы и, прежде всего, показала пути соединения таких, казалось бы, непримиримых соперников, как химическая теория растворов и физическая теория, которую отстаивали химики Лейпцигской школы в Германии.

Оказалось, что вода является не «мертвой» механической средой, а сама вступает во взаимодействие с растворенным веществом. Но только в 1933 г. после работы Дж. Бернала и Р. Фаулера ученые получили возможность проникнуть в сложный мир взаимодей-

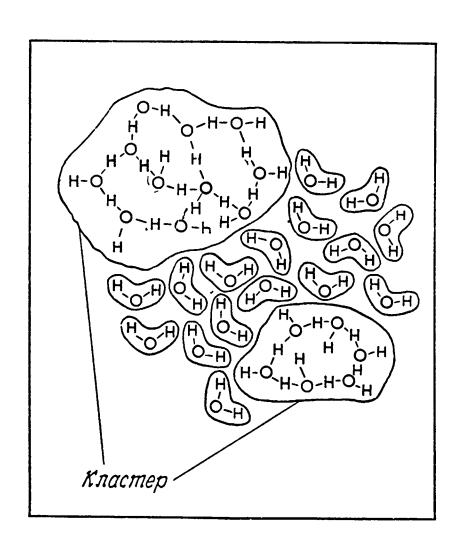


Рис. 44. Кластерная модель жидкой воды.

Рис. 45. Различные типы молекулярных агрегатов в жидкой воде.

ствия растворенного вещества и растворителя. Если вода имеет свою структуру, то что же происходит с ней при появлении ионов? Этот вопрос даже и теперь изучен не полностью, но многое в нем прояснилось благодаря работам советского ученого профессора О. Я. Самойлова.

Вероятнее всего, в разбавленном растворе можно обнаружить три зоны: 1) зона, в которой ион создает собственную структуру в зависимости от величины заряда, радиуса и других факторов; 2) зона, где в результате воздействия иона на структуру воды происходит ее частичное разрушение, и 3) зона, где вода сохраняет в целостности собственную структуру. Самой неясной была зона воздействия иона на ближайшие к нему молекулы воды. Долгое время предполагали, что ион прочно связывает соседние молекулы воды и лишь слабо воздействует на молекулы, которые располагаются во второй зоне.

Совершенно иначе рассматривал механизм гидратации О. Я. Самойлов. Он считал, что ионы не связывают молекулы воды, а лишь притягивают их к себе, но при этом обмен с соседними молекулами воды не прекращается. К таким ионам относятся Li^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} и др. Кроме этого, выяснилась и другая интересная деталь. Оказывается, не все ионы притягивают молекулы воды, некоторые из них, наоборот, отталкивают молекулы. К таким ионам относятся K^{+}, Cs^{+}, I^{-} и др. Молекулы воды, оказавшись вблизи этих ионов, как бы убыстряют свое движение по сравнению с тем, что наблюдается в чистой воде. Это явление впервые было открыто О. Я. Самойловым и получило название отрицательной гидратации. Она дала возможность понять целый ряд процессов, возникающих в растворе и не находивших до сих пор удовлетворительного объяснения.

Однако до конца выяснить все тонкости строения водных растворов пока еще не удалось. Дело в том, что экспериментальных методов, которые смогли бы раскрыть все детали строения воды, пока не существует. Поэтому ученым приходится прибегать к модельному методу. В настоящее время выдвинуто более десятка различных моделей воды. Особенно интенсивно развиваются исследования в этой области начиная с 1960 г. Все модели практически можно разбить на четыре группы: двухструктурные модели, модели с за-

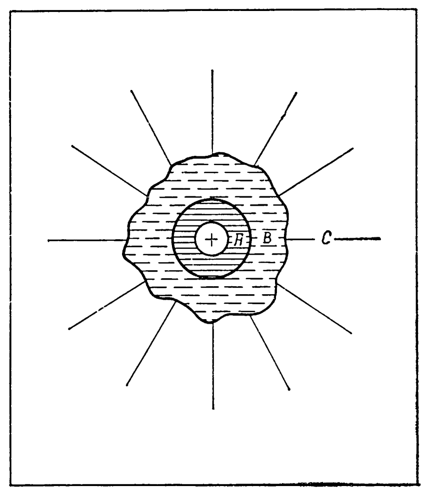


Рис. 46. Модель двухслойной гидратной оболочки иона (в водном растворе).

полнением пустот, кластерные модели и модели ассоциатов. Кратко охарактеризуем каждую из моделей. Двухструктурная модель модернизировалась и совершенствовалась многими авторами, но суть ее остается по существу та же, что и в раннем варианте Бернала—Фаулера: одна из структур является льдоподобной и имеет ажурный каркас, другая состоит из молекул, связи между которыми разорваны, а потому представляет плотно упакованную структуру. Эти две структуры в жидкой воде существуют раздельно и как бы представляют смесь, но смесь эта однородна, а потому свойства воды в любой точке одинаковы.

Другой тип модели воды получил название кластерной. Кластеры — это группы молекул, иногда они состоят даже из нескольких сотен. Пространство между такими группами заполнено единичными молекулами, т. е. не связанными между собой.

Третий тип модели воды — модель ассоциатов. В таких моделях авторы пытаются возродить гидрольные теории, но уже на новой научной основе с учетом экспериментальных данных рентгенографии и других методов.

Отдельные авторы, например, считают, что вода представляет смесь молекул H_2O с группами из шести молекул $(H_2O)_6$, возможно присутствуют и такие группы, как $(H_2O)_3$ и $(H_2O)_4$. Но такая точка зрения мало оправдана и с этой моделью вряд ли следует соглашаться.

Наиболее удачной из всех моделей (теперь это уже признается многими советскими и зарубежными исследователями) является модель с заполнением пустот, выдвинутая О. Я. Самойловым. Жидкая вода, по его мнению, имеет ажурную структуру, свойственную льду, но нарушенную тепловым движением. Пустоты в такой структуре скорее всего заполняются свободными молекулами воды. Эта модель объяснила многие особенности свойств воды и водных растворов. В настоящее время модель Самойлова считается одной из самых удачных. Она дает возможность понять не только строение воды, но и механизм взаимодействия растворенного вещества с растворителем (водой).

Все сказанное о воде и водных растворах показывает нам, насколько сложна картина, возникающая в растворе, поэтому использовать математику для описания растворов, т. е. найти универсальные количественные формулы, лежащие в основе любой теории, пока не удается. На сегодняшний день в учении о растворах еще много проблем, хотя многие важные и сложные вопросы уже решены. К загадкам, которые таит в себе жидкая вода, можно отнести некоторые ее особые свойства.

Например, совершенно необычно ведет себя вода, пропущенная через магнитное поле, т. е. подвергнутая предварительной магнитной обработке. Оказалось, что различные строительные материалы, приготовленные на такой воде, — цемент, гипс, алебастр и т. д. обладают прочностью в два и даже в три раза большей, чем цемент, приготовленный на обычной воде.

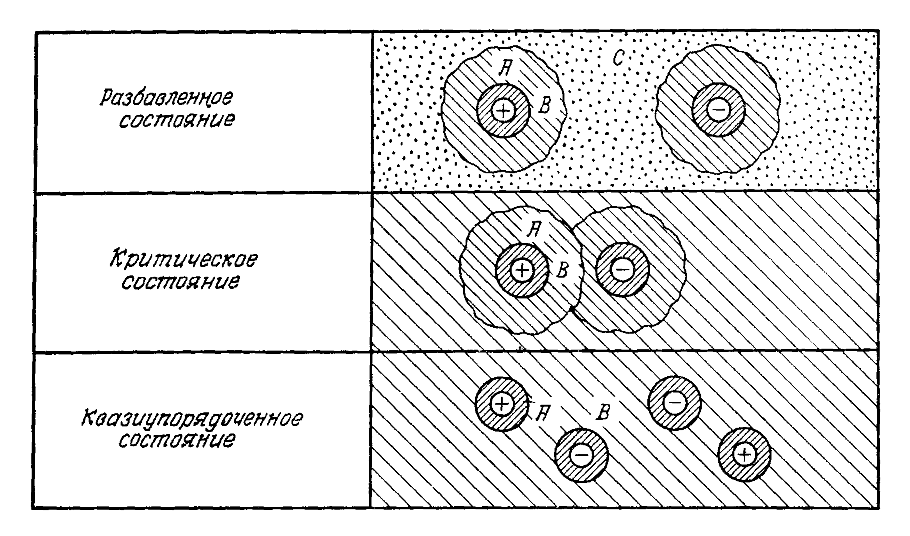


Рис. 47. Схема расположения гидратных слоев воды и ионов в растворе при различных концентрациях.

Следовательно, можно увеличить прочность железобетонных сооружений не за счет высокосортных и дорогих марок цемента, а просто, пропустив воду, на которой готовится раствор, через магнитное поле. Это может дать огромную экономию народному хозяйству. Ведь стройки в нашей стране ведутся в большом масштабе и в самых отдаленных уголках нашей Родины. Пока этот способ не используется в строительстве, поскольку ученые еще не выяснили, в чем секрет «магнитной памяти воды» и как долго вода ее сохраняет. Прежде всего надо установить, сохраняет ли вода (т. е. строительные материалы, приготовленные на ней) повышенную прочность постоянно или пределы ее «жизни» ограничены. Важно узнать, с чем связано такое поведение воды.

Можно привести и другой не менее интересный факт, который в настоящее время привлекает внимание не только химиков, но и биологов. Все мы знаем, как быстро ранней весной на проталинах начинает зеленеть трава и не успеет сойти снег, как уже появляются первые цветы. На первый взгляд такой быстрый рост не кажется странным. Это явление естественно и мало кто обращает внимание и задумывается над этим фактом. Но в чем же здесь причина? Почему в первые дни весны растения так стремительно зеленеют и тянутся к солнцу? Оказывается, и здесь немалую роль играет талая вода. Какими же особенностями обладает талая вода? Что за целебная сила заключена в ней? Эти вопросы пока не находят объяснения. Удалось установить немногое: ученые лишь выяснили, что талая вода обладает удивительной способностью ускорять биологические процессы или способствовать быстрому росту растений. Причем этим свойством обладает только талая вода и ни-

какая другая. В чем же тогда причина? Может быть при таянии льда наблюдается в жидкой воде переход к какому-нибудь новому структурному типу, а возможно, и совершенно иные причины определяют столь необычные свойства талой воды. На все такие вопросы, имеющие не только научное, но и большое практическое значение, ученым еще предстоит ответить.

Все это еще раз подтверждает, какую важную роль в промышленности, в науке и в природе играют растворы и сколько еще загадок таит в себе хотя бы такая простая на первый взгляд жидкость, как вода.

М. М. Андрусев, Г. Н. Фадеев

„НОСИТЕЛЬ И ДОБРА И СВЕТА"

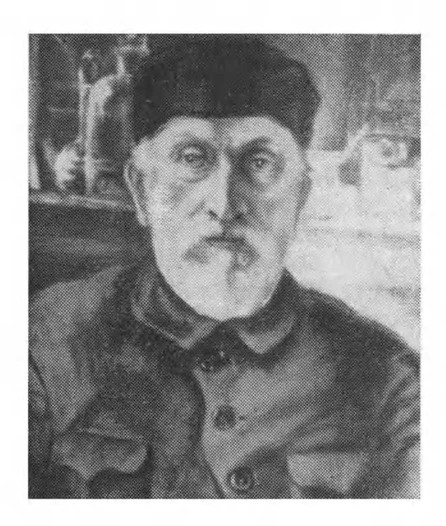
Раннее морозное утро зимнего дня. По дороге от Петровско-Разумовского к центру Москвы едва различимый в рассветной полумгле идет немолодой уже человек с вещевым мешком за плечами. Это спешит в университет Иван Алексеевич Каблуков — профессор двух крупнейших учебных заведений России: Московского университета и Сельскохозяйственной академии[1]. Что же заставило этого человека подняться еще до рассвета и идти сквозь поземку и стужу в такую даль. Лекцию Ивана Алексеевича в университете ждут студенты. Чтобы прочитать ее, он проходит 12 километров. И так дважды в неделю. В любую непогоду, из месяца в месяц...

В первые годы революции было много трудностей. Советской России не хватало топлива, продовольствия, одежды, не работал транспорт. Голод и разруха висели над страной. Но неудержимо рвался к знаниям победивший народ. Вчерашние мастеровые и подмастерья, батраки и крестьяне садились за парты высших школ, заполняли аудитории университетов и институтов. И хотя в лабораториях не было света и газа, а слушатели на лекции согревались только собственным теплом, занятия не прекращались. Застывали чернила в чернильницах; их отогревали, упрятав под пальто. В колбах замерзала вода, тогда в ход шли керосинки и примусы. И неизменно точно на кафедре появлялся профессор И. А. Каблуков в пальто, шапке и перчатках. Оглядывал демонстрационный стол, заставленный множеством приборов и препаратов. Началось новое путешествие в мир чудесных химических превращений.

---

[1] Основана в 1865 г. под названием Петровской земледельческой и лесной академии. С 1890 г. — Петровская сельскохозяйственная академия, с 1894 г.— Московский сельскохозяйственный институт, с 1917 г. — Петровская сельскохозяйственная академия, с 1923 г. — Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева. В 1940 г. награждена орденом Ленина.

Вести занятия в таких условиях было делом тяжелым, требующим большого мужества и огромной любви к науке и студенчеству. Этих качеств Ивану Алексеевичу было не занимать. Он всегда помнил некрасовское «... но гражданином быть обязан». «Можно наслаждаться наукой, — говорил Каблуков,— но надо помнить, что за это счастье должно отплатить долг народу...



И. А. Каблуков (1857—1942).

Это следует понимать в более широком смысле: всякий, кто имел счастье приобщиться к высшему знанию, обязан, на каком-бы поприще деятельности ни был, распространять свет знаний в народе»[1].

На лекциях И. А. Каблукова перед слушателями раскрывалось развитие химической мысли от момента ее возникновения до состояния на день нынешний и предположения о дне грядущем. При таком изложении современные знания и новейшие данные воспринимались не как окончательные и неизменные, а лишь как переходное звено в бесконечном развитии науки. В этом развитии теория и опыт всегда должны идти рядом, взаимно дополняя и обогащая друг друга. Гипотеза, возникая на основе фактов, обобщает их и объясняет с какой-то единой точки зрения. По мере того как развиваются исследования, появляются данные, не укладывающиеся в рамки теории, не согласующиеся с ней. Именно такие «непокорные» крупинки опыта особенно ценны для теории и для дальнейшего развития науки. Они служат теми стимулами, которые вызывают тщательное изучение, приводящее к продвижению исследователей вперед. Вдумчивый анализ отклонений от теории дает простор для новых идей и взглядов, почти всегда качественно отличающихся от прежних. Ими проверяется теория, они вызывают ее дополнение, пересмотр или коренную ломку.

Научная деятельность Ивана Алексеевича Каблукова являет собой прекрасную иллюстрацию сказанному выше. Именно пристальное изучение несогласующихся фактов и широкий взгляд на явление в целом, позволили Ивану Алексеевичу примирить, привести в согласие две, казалось бы, прямо противоположные теории и создать стройное единое учение о растворах. Центральным вопросом являлось взаимоотношение растворенного вещества и растворителя. Русские химики во главе с творцом периодической си-

[1] Архив АН СССР, ф. 474, оп. 1, № 15.

стемы элементов Дмитрием Ивановичем Менделеевым полагали, что «раствор есть обычный способ химического воздействия...»[1].

В Западной Европе господствовал иной взгляд, наиболее полно отразившийся в работах Вант-Гоффа. Взаимодействием частиц в растворах он просто пренебрегал. Исследования производились с растворами малой концентрации. Растворитель рассматривался только как инертная среда, в которой распределены молекулы растворенного вещества. Принималось, что последние ведут себя так, будто являются молекулами газа и занимают объем, равный объему раствора. Эти воззрения дополнялись предположениями С. Аррениуса о распаде (диссоциации) веществ-электролитов на отдельные заряженные частицы-ионы.

Вначале казалось, что взгляды Менделеева находятся в непримиримом противоречии с взглядами Вант-Гоффа и Аррениуса. Только дальнейшими исследованиями, в особенности проведенными И. А. Каблуковым, удалось показать, что это не так. Ознакомимся внимательно с каждой из этих теорий.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Как и при всякой химической реакции, при растворении происходит выделение теплоты (экзотермический процесс) или поглощение (эндотермический процесс). Если взять два стакана—один с серной кислотой, а другой с водой при одинаковой температуре, а затем смешать, то ртуть в термометре резко поднимется.

Но если наблюдается такой сильный тепловой эффект, то, значит, дело не ограничивается простым перемешиванием. Следовательно, процесс связан с сильным взаимодействием молекул двух этих веществ. В этом случае справедлив принцип энергетической выгоды: молекулы и атомы вступают в химическое взаимодействие, если в результате получается выигрыш энергии. И наоборот, если при смешивании двух веществ выделяется энергия, то мы имеем дело с химическим процессом. Первый случай понятен: происходит взаимодействие и энергия выделяется. Однако как можно утверждать, что подобное происходит и во втором случае, когда, наоборот, при растворении теплота поглотилась. И стакан с водой, в котором, например, растворяли нитрат аммония, даже может примерзнуть к лабораторному столу. В чем же дело? А дело здесь заключается в следующем.

Сам процесс растворения состоит из двух основных этапов. Первый из них — дробление вещества до молекул, подобно тому как дробят камни. Все прекрасно знают, как быстро исчезает кусочек сахара в стакане чая. Помешали слегка ложечкой, минута — и его уже не видно. Попробуйте теперь этой же ложечкой измель-

---

[1] Д. И. Менделеев. Соч., т. 15. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр 489.

чить такой же кусочек, если не до молекул, то хотя бы до мелкого порошка. Придется изрядно потрудиться, а вода это делает почти мгновенно. Молекулы воды как бы «растаскивают» кусочек сахара по частям. Как и при любой работе, здесь требуется расход энергии, затрата теплоты.

Но вот вещество измельчено. Наступает следующий этап — непосредственное взаимодействие молекул двух видов. Заметить, что произошла реакция, можно разными методами. Выделить образующиеся соединения, как это делал Д. И. Менделеев, экспериментально подтверждая справедливость своей теории. Или, например, измерять зависимость плотности растворов от концентрации. Всегда, в любом случае, этот второй этап связан с выигрышем энергии.

Общий итог растворения может быть различен. Если на втором этапе теплоты выделилось много и она значительно перекрыла затраты на измельчение вещества, то и весь процесс растворения сопровождается повышением температуры. Стакан с раствором серной кислоты в воде становится горячим. Если же растворенное вещество с растворителем реагирует слабо, то затраты на измельчение не возмещаются и раствор становится более холодным.

При растворении всех газов всегда выделяется теплота. Для жидкостей и твердых веществ определенного правила нет. Здесь нужно рассматривать каждый случай конкретно. Например, выделяется теплота при растворении в воде едкого натра, поташа, безводного сульфата меди, серной кислоты. Чтобы получить смесь с пониженной температурой, можно смешать с водой хлорид аммония NH_4Cl (30 *г* в 100 *г* H_2O понижают температуру воды на 18,4 °С) или ацетат натрия CH_3COONa (51,1 *г* в 100 *г* H_2O понижают температуру раствора на 15,4 °С). Количество теплоты (в *ккал*), поглощающейся или выделяющейся при растворении 1 *моль* вещества, называется теплотой растворения этого вещества.

Что же за соединения возникают в растворах? Д. И. Менделеев предложил их назвать сольватами (от латинского слова solvere — растворять). Если же растворителем является вода, то они именуются гидратами, а процесс, ведущий к их образованию, — гидратацией. По их названию и сама теория растворов Д. И. Менделеева стала известна как сольватная или гидратная теория растворов. Основная идея ее заключается в том, что растворение является не только физическим, но и химическим процессом и «при нем совершается акт химического соединения, сопровождающегося отделением теплоты»[1].

На основании такого подхода к растворам стал понятным целый ряд явлений, не находивших объяснения ранее. Например, превращение сметанообразной смеси сульфата кальция с водой в твердую массу (этим пользуются при наложении гипсовых повязок при переломах). Сульфат кальция и вода образуют единое прочное

---

[1] Д. И. Менделеев. Основы химии, т. 1. М., Госхимиздат, 1947, стр. 65—66.

соединение, из которого выделить воду довольно трудно. Даже нагреванием до 150—170° С можно выделить лишь $^3/_4$ от ее количества, взятого при приготовлении жидкой смеси. Получило объяснение долгое время вызывавшее споры изменение цвета солей, осаждавшихся из водных растворов при различных условиях. Хорошо известно, что сульфат меди $CuSO_4$ белого цвета. Однако при медленном испарении воды из раствора медного купороса на дне остаются голубые кристаллы. После прокаливания они станут белыми, а если собрать выделяющийся пар, то, превращенный в жидкость, окажется он чистой водой. Таким образом, голубые кристаллы состоят из молекул соли и воды, которая и придает кристаллу цвет. По виду и на ощупь соль совершенно сухая. Вода из нее удаляется лишь при нагревании. Соединения, получившиеся при взаимодействии вещества с водой и имеющие форму кристаллов, в которых молекулы воды как самостоятельные частицы соединены с молекулами соли, называются кристаллогидратами.

Взвешиванием кристаллов медного купороса до и после прокаливания было определено количество воды, приходящееся на одну молекулу (конечно, при расчете на 1 *моль*) соли. Состав голубых кристаллов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Теория Менделеева не предсказывала, как в растворе построены такого рода молекулы. Это сумел сделать И. А. Каблуков. Гидратная теория Менделеева объяснила известные факты и смысл происходящих в растворе процессов. Однако теория не позволяет количественно предсказать изменения свойств растворов в зависимости от их концентрации, не давала точных соотношений, по которым можно было вести расчет.

Будучи лично знаком с Д. И. Менделеевым, слушая его лекции, Иван Алексеевич Каблуков хорошо усвоил взгляды Дмитрия Ивановича на растворы и растворение. «Лучше всех лекции Менделеева, — писал он родным из Петербурга 11 октября 1881 г., — я, прослушав его лекции, многое узнал»[1]. Вероятно, под влиянием великого ученого произошло резкое изменение научных интересов молодого И. А. Каблукова. Он оставил область органической химии, которой было решил посвятить себя, и в дальнейшем стал заниматься проблемами, стоявшими перед исследователями на границе двух наук — физики и химии. Одной из таких загадок продолжали оставаться растворы, Д. И. Менделеев писал: «... образование растворов может рассматриваться с двух сторон — физической и химической, и в растворах виднее, чем где-либо, насколько эти стороны естествознания сближены между собой»[2].

Решив заниматься физической химией, И. А. Каблуков добивается в 1889 г. командировки за границу. Целью ее было ознакомление с новейшими методами физической химии, с устройством пер-

---

[1] Архив АН СССР, ф. 474, оп. № 1010.

[2] Д. И. Менделеев. Соч., т. 4. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 528.

воклассных физических и химических лабораторий. Местом своей работы Иван Алексеевич выбрал Лейпциг, где в лаборатории В. Оствальда исследовал растворы С. Аррениус, создатель теории электролитической диссоциации и активный сторонник физического подхода к растворам.

ФИЗИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ВАНТ-ГОФФА

Одинаковое число молекул (количество молей) двух различных веществ в равных объемах и при одной и той же температуре оказывают на стенки сосуда одинаковое давление. Эта гипотеза, высказанная в 1811 году итальянским физиком А. Авогадро, позволила установить количественные закономерности для газов. Молекулы вещества, находящиеся в среде растворителя, ведут себя как молекулы газа. Чтобы заметить это явление, можно проделать такой довольно простой опыт.

Возьмем небольшую воронку, затянем ее широкую часть целлофановой пленкой, а через узкую нальем внутрь раствор сахара в воде. Теперь опустим наше приспособление в широкую чашку с дистиллированной водой, так чтобы сравнялись уровни жидксcти снаружи воронки и внутри. Целлофан способен (правда, довольно медленно) пропускать воду, но является неодолимым препятствием на пути молекул сахара. Пленки, обладающие способностями пропускать одно вещество и задерживать другое, называют полупроницаемыми мембранами. Через некоторое время станет заметно, что уровень внутри воронки повышается. Чем слаще раствор сахара, тем выше поднимается раствор по воронке.

Если через пленку может проходить лишь вода, значит, какая-то сила толкает ее молекулы внутрь раствора. Концентрация воды с двух сторон пленки неодинакова; снаружи она, естественно, больше, так как в широком сосуде чистая вода. Стремясь, как и в случае газообразного состояния, выровнять концентрацию по всему объему (вспомните, как запах духов наполняет всю комнату), вода проникает сквозь пленку. Чем более концентрированный раствор, тем больше разность концентраций и тем сильнее стремление молекул растворителя разбавить раствор внутри сосуда-воронки.

Явление проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку под действием разности концентраций называется осмосом.

Присмотримся внимательно к целлофановой пленке. Она испытывает с двух сторон удары молекул; они создают давление. Величина давления молекул растворителя снаружи сильнее. Под действием этого давления вода проникает внутрь. Объем раствора внутри сосуда растет. Если бы вещество было газом, а сосуд упругим шариком, то, помещенный в среду с более высоким давлением (в воду), шарик сжимался бы до тех пор, пока давление снаружи шарика и внутри не стало одинаковым. Это равносильно тому, что часть его бывшего объема заняли молекулы среды, куда он был помещен.

Столбик раствора, возвышающийся над уровнем жидкости снаружи, тоже создает давление. Проникновение через полупроницаемую пленку-мембрану будет продолжаться до тех пор, пока давление на пленку с двух сторон не станет одинаковым.

Давление, которое надо приложить к раствору, чтобы уравновесить давление растворителя снаружи, называется осмотическим. Оно определяется высотой столба жидкости внутри прибора (воронки) над уровнем во внешнем сосуде и равно тому давлению, которое создавали бы молекулы растворенного вещества (при тех же давлении и температуре), находясь в парообразном состоянии и занимая объем, равный объему раствора.

Физическая теория переносила соотношения, полученные для газов, на вещество в растворенном состоянии. Правда, дело ограничивалось сильно разбавленными растворами. «Я установил, — писал Вант-Гофф, — для слабых растворов законы, аналогичные законам Бойля—Мариотта и Гей-Люссака для газов...»[1].

Пользуясь уравнениями и закономерностями, широко известными для газов, можно было производить точные расчеты, например определять в зависимости от концентрации растворенного вещества давление, которое создается им в растворе. Хорошо известно, что стоит только окно, покрытое морозным узором, протереть солью (особенно хлоридом кальция $CaCl_2$), как стекла на довольно долгое время останутся чистыми. На поверхности стекла образуется раствор, а температура замерзания раствора ниже, чем чистого растворителя, потому что раствор приходит в равновесие со своим паром при более низком давлении пара, чем в случае чистого растворителя.

Теория Вант-Гоффа оправдывалась для разбавленных растворов многих веществ. Многих, но не всех. Для растворов неорганических солей, таких, как $NaCl$, KNO_3, опыт и расчет отличались почти в два раза, а для $MgCl_2$ или $Ca(NO_3)_2$ даже еще больше. Причем, чем более разбавлен раствор в воде, тем больше отклонения от расчетной величины. То же самое происходило с растворами кислот и оснований. Тут могло быть одно из двух: или по отношению к водным растворам кислот, оснований и солей неверна сама теория, либо отклонения вызваны тем, что неправильно подсчитано число частиц в растворе.

Если бы мы, взяв хлорид аммония NH_4Cl, стали считать, что при испарении число частиц неизменно, то допустили бы грубую ошибку. Ведь при нагревании молекула его распадается

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$$

и вместо одной молекулы возникают две. С. Аррениус предположил, что нечто подобное происходит в растворе с теми веществами, растворы которых проводят электрический ток. Они распадаются на

---

[1] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, М. И. Каблуков, Е. В. Колесников. Иван Алексеевич Каблуков. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 49.

отдельные заряженные частицы-ионы. При этом С. Аррениус утверждал, что ионы ведут себя как «свободные» частицы и со средой не взаимодействуют. Теперь мы подошли к тому моменту, когда И. А. Каблуков начал свои знаменитые исследования, положившие начало объединению двух теорий растворов: физической и химической.

СОЗДАНИЕ И. А. КАБЛУКОВЫМ ЕДИНОГО УЧЕНИЯ О РАСТВОРАХ

И. А. Каблуков понимал основные идеи физического подхода к растворам. Работая в Лейпциге в 1889 г. под непосредственным руководством самого С. Аррениуса, он смог глубже, чем другие ученые, познакомиться с теорией электролитической диссоциации. Став ее горячим сторонником, И. А. Каблуков, однако, не мог согласиться с тем ее положением, что растворитель не играет никакой роли в процессе диссоциации. Позднее он вспоминал: «... с самого начала меня, — писал он, — ученика Менделеева, знавшего его взгляды на растворы как химическое соединение, находящееся в разложении, такой взгляд не удовлетворял»[1].

Признавая за водой исключительность, последователи Вант-Гоффа и Аррениуса изучали в основном водные растворы. Считалось, что в неводных растворителях вещества ионов не образуют, а следовательно, такие растворы тока практически не проводят. Важно было выяснить, можно ли на неводные растворы распространить уравнения и зависимости, полученные для водных. И. А. Каблуков был убежден, что изучение неводных сред должно привести к более глубокому познанию явления растворения. В марте 1889 г. он записал: «Нельзя ли исследовать электропроводность солей, растворимых в эфире, воде и спирте». Развитие этой мысли и ее осуществление привело Ивана Алексеевича к созданию работы, принесшей ему мировую известность и «степень доктора химии» (как тогда было принято говорить).

Все началось с изучения проводимости электрического тока различными растворами хлороводорода. В воде, содержащей это соединение, ток проходил прекрасно. В метиловом спирте проводимость была еще сравнительно велика. В других же спиртах она становилась все меньше и меньше.

Но самым главным было другое. Обычно при разбавлении водных растворов электропроводность увеличивалась. Это находилось в согласии с теорией. При добавлении же спирта к раствору хлороводорода электропроводность резко уменьшалась. Наблюдалось явное противоречие с теорией. Так было открыто И. А. Каблуковым явление аномальной электропроводности. Это доказывало, что чисто физическая трактовка раствора недостаточна и что химиче-

---

[1] И. А. Каблуков. Исторический обзор развития учения о неводных растворах. В кн.: «Сборник трудов Первой всесоюзной конференции по неводным растворам». Киев, 1935, стр. 17.

ское взаимодействие между растворенным веществом и растворителем накладывает отпечаток на свойства растворов.

После возвращения из Лейпцига в Московский университет Иван Алексеевич продолжил начатую работу и в мае 1891 г. результатом ее явилась докторская диссертация «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии».

Сторонники химической теории, утверждая идею о взаимодействии растворенного вещества и растворителя, не допускали мысли о распаде вещества на отдельные заряженные ионы. «Откуда является ток», — спрашивал Николай Николаевич Бекетов, крупнейший русский ученый, первооткрыватель электрохимического ряда напряжений. И продолжал: «... не указывается вообще на источник энергии, погребенной для разложения»[1].

И. А. Каблуков установил, что «источником энергии» является химическое взаимодействие растворителя с молекулами электролитов. Вода, образуя соединение с такими молекулами, «растаскивает» их, разделяет на ионы. Мало того, она образует с этими ионами непрочные соединения. Таким образом было выдвинуто представление о гидратации ионов. Надо сказать, что идея о взаимодействии ионов с водой практически одновременно с И. А. Каблуковым была высказана и другим русским исследователем Владимиром Александровичем Кистяковским (1865—1952). В записной книжке Каблукова имеется интересная запись: «Вспоминаю о том, что еще в Лейпциге, где я работал вместе с В. А. Кистяковским, во время прогулки мне пришла мысль о гидратации ионов».

Заслуга Ивана Алексеевича состоит в том, что он последовательно развил эту идею и отстоял в споре со сторонниками как физической, так и химической теорий. Он показал, что и теория химического взаимодействия Д. И. Менделеева, и физическая теория Вант-Гоффа, взаимно дополняя друг друга, способны объяснить практически все факты, связанные с растворением веществ и их поведением в растворах.

Правильное понимание процесса растворения стало возможным на основе синтеза представлений Аррениуса и Менделеева. Отпадал взгляд на раствор как на простую смесь. Если серную кислоту смешать с эфиром, то такой раствор тока не проводит: взаимодействие этих двух веществ невелико. В таком случае оказывались справедливыми формулы для расчетов Вант-Гоффа. Получается как бы частный случай общей теории. При сильном взаимодействии вещества с растворителем (например, серной кислоты или сульфата меди $CuSO_4$ с водой) происходит распад на ионы.

Однако смотреть на ионы как на «свободные» газоподобные частицы нельзя. «По нашему мнению, — писал И. А. Каблуков, — вода, разлагая молекулы растворенного тела, входит с ионами в

---

[1] Н. Н. Бекетов. О теории диссоциации электролитов Аррениуса. Журн. Русск. физ.-хим. общ-ва, т. 21, вып. 9, отд. 11, 1889, стр. 175—176.

непрочные соединения, находящиеся в состоянии диссоциации; по мнению же Аррениуса, ионы свободно двигаются, подобно отдельным атомам»[1]. Ионы существуют в растворе, окруженные молекулами воды. Причем каждому иону соответствует определенное число молекул, входящее в его «свиту». Медный купорос имеет формулу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Из этих молекул воды четыре окружают ион меди и лишь одна — анион SO_4^{2-}. Отрицательные ионы вообще плохо гидратируются.

Воззрения И. А. Каблукова открывали новые перспективы для исследователей. Сильное увлечение водными растворами сторонников физической теории привело к одностороннему развитию учения о растворах. Работы Ивана Алексеевича положили начало электрохимии в неводных средах. Данная им трактовка ионизации растворенных веществ стала общепризнанной. «Растворитель, действуя на растворенное тело, изменяет его физические и химические свойства, и от величины взаимодействия между растворенным телом и растворителем зависят все свойства раствора»[2].

Работа с различными растворителями ясно показала, что на растворитель нельзя смотреть как на среду, не влияющую на поведение растворенного вещества. Объяснение изменений общих физических свойств растворов, чем не мало гордились приверженцы физической теории, становилось возможным с иных позиций. Понижение давления пара растворителя над раствором; с точки зрения И. А. Каблукова, может служить мерой сродства вещества и растворителя. Их соединение лишает молекулы растворителя возможности двигаться так же свободно, как прежде, и затрудняет переход их в газовую фазу. А если число поступающих в пар молекул уменьшается, то соответственно снижается и давление, которое создает пар над раствором.

Представление о гидратации ионов И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского позволило верно объяснить распад вещества на отдельные заряженные ионы, т. е. электролитическую диссоциацию. Согласно этому представлению молекулы электролитов (кислот, оснований и солей) в водных растворах распадаются на ионы под действием молекул воды. Таким же диссоциирующим действием обладает еще небольшое число растворителей, но вода стоит как бы особняком. Сильное диссоциирующее действие ее связано с тем, что молекула H_2O полярна. Это означает, что у нее имеются полюса, вроде как у нашей Земли. Только у планеты есть полюса северный и южный, а у воды положительный и отрицательный. В молекуле воды центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают, и она представляет как бы стержень, имеющий избыточные заряды на концах. У электролитов в молекулах тоже положительные и отрицательные заряды распределены неравномерно.

---

[1] И. А. Каблуков. Современные теории растворов. М., 1891, стр. 86.
[2] Там же, стр. 215.

Рассмотрим процесс диссоциации молекул какого-либо электролита, пользуясь представлениями объединенной теории растворов (Менделеева—Вант-Гоффа—Аррениуса—Каблукова). Выберем для примера хлороводород HCl, то вещество, электропроводность растворов которого в различных растворителях так плодотворно изучал И. А. Каблуков. Молекула этого вещества полярна. Атомы водорода и хлора имеют некоторый заряд: первый из них положителен, а второй — отрицателен. При рассмотрении этого вещества молекулы растворителя, если у них тоже имеется смещение зарядов (+ и —), совершенно определенным образом ориентируются вокруг молекулы HCl. Разноименные полюса этих молекул притягиваются.

Теперь все зависит от того, насколько сильно химическое взаимодействие между ионами, из которых состоит HCl, и растворителем. Если оно невелико, то вещество в основном будет находиться в виде целых молекул и такой раствор тока практически проводить не будет, — ведь ионов в растворе нет. Таковы растворы в эфире и бензоле.

В воде, однако, и в других более или менее полярных растворителях (например, метиловом спирте) взаимодействие растворителя с ионами, входящими в хлороводород, очень велико. Например, катион водорода H^+ просто не может существовать один. Ведь что из себя представляет этот катион? Теперь-то мы знаем, что атом водорода состоит из протона и электрона[1]. Удалите электрон, и тогда останется протон — элементарная частица физики. Этот протон так крепко связывается с молекулой воды, что существует в растворе только в виде иона-гидроксония:

$$H^+ + H_2O \rightarrow (H_3O)^+$$

Молекулы полярных растворителей связываются с ионами крепче, чем катион и анион держатся друг за друга в самой молекуле вещества. И как следствие — диссоциация электролита:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

Ионы существуют в растворе в комплексе с молекулами растворителя, в частности ион Cu^{2+} с $4H_2O$, Fe с $6H_2O$ и т. п. Этим и определяется изменение свойств раствора по сравнению с характеристиками растворителя и растворенного вещества, взятых по отдельности.

Иван Алексеевич Каблуков выполнил ряд фундаментальнейших исследований различных растворов. Результаты работ позволили расширить границы теории растворов и распространить ее на все как водные, так и неводные среды, в том числе и смешанные, состоящие из нескольких растворителей. Это дало мощный импульс

---

[1] Мы не рассматриваем здесь «тяжелые» изотопы водорода: дейтерий (его ядро состоит из одного протона и одного нейтрона) и тритий (в ядре — один протон и два нейтрона).

дальнейшему развитию учения о ионах в растворе, о способности растворов переносить электрические заряды и о всем, что касается прохождения электрического тока через жидкие среды.

Так была заложена основа еще одной молодой отрасли — электрохимии. Эта наука изучает химические превращения, происходящие под действием электричества, а также те химические процессы, которые приводят к появлению электрического тока. До работ Каблукова основное внимание было посвящено водным растворам. Исследования Ивана Алексеевича обратили внимание ученых на возможность работы с неводными растворами. Это способствовало ускоренному развитию электрохимии органических соединений.

СОВРЕМЕННОСТЬ РАБОТ И. А. КАБЛУКОВА

Мы не случайно так много и подробно рассказываем о работах И. А. Каблукова в области растворов. Они имеют не только историческую ценность. Иван Алексеевич продолжал свою научную деятельность и в первые десятилетия существования Советского государства. Он был избран почетным членом Академии наук СССР. Ученики и последователи его сейчас составляют основные кадры специалистов, занимающихся исследованиями растворов и проблемами электрохимии.

Электрохимические исследования академика И. А. Каблукова имеют теоретическую и практическую ценность и для решения сегодняшних проблем[1]. Они помогают успешному завершению актуальнейших исследований по топливным элементам, промышленному электросинтезу и электрокатализу, электронной технике, физиологии и медицине.

С помощью топливных элементов можно непосредственно преобразовывать энергию горения в электрическую. В будущем топливный элемент заставит потесниться широко известные аккумуляторы (подобные тем, что имеются, например, в автомашинах). В обычных аккумуляторах электроды содержат определенный запас активных химических веществ и после их израсходования выходят из строя или требуют перезарядки. В топливный элемент топливо (водород, угарный газ, природный газ) и кислород подаются постепенно, и такая система работает сколь угодно долго. Топливо и кислород пространственно разделены, поэтому энергия реакции выделяется в виде электрической энергии. Топливный элемент бесшумен, экономичен и со временем вытеснит бензиновый двигатель. Можно думать, что уже при нашей жизни автомобили с топливными элементами позволят избавиться от шума и отравляющих газов современных автомобилей.

---

[1] См. статью: Г. П. Хомченко, Е. А. Будрейко, М. М. Андрусев. Электрохимические исследования И. А. Каблукова. «Химия в школе», 1970, т. 25, № 5, стр. 14.

Уже сейчас электрохимия начинает оказывать существенную помощь медицине. В Советском Союзе создан электростимулятор сердца. Электрохимические импульсы этого прибора с определенной частотой подаются в область сердца и возбуждают его деятельность, нарушенную тяжелой болезнью. Если при остановке сердца не воспользоваться электростимулятором, то человек обречен на смерть. В основе действия этих стимуляторов лежат электрохимические процессы в нервных и мышечных клетках.

В самое последнее время на основе успехов в области электрохимии возникла новая отрасль науки — химотроника, которая использует электрохимические явления в средствах автоматики, контроля и управления различных процессов. Для этой цели используются различные устройства. Например, одно из них, называемое датчиком давления, служит для преобразования какого-либо механического воздействия в электрический сигнал. Датчик представляет собой цилиндр, разделенный на части перегородкой с очень узким отверстием, в которое помещается катод. При увеличении давления на одно из донышек цилиндра (мембрану) жидкость начинает перетекать из одной части цилиндра в другую. При этом возрастает подача раствора к катоду, и ток в электрической цепи увеличивается. Чем выше давление, тем выше ток. Аналогичные датчики пригодны для измерения шумов, вибрации, температуры, для контроля за исправностью электронных схем на автоматических космических станциях и т. д.[1].

Когда мы говорим о всех достижениях электрохимии, то всегда с гордостью помним, какой большой вклад в эту науку внес замечательный русский ученый И. А. Каблуков.

УЧЕНЫЙ-ЭНЦИКЛОПЕДИСТ

Интересы Ивана Алексеевича Каблукова не ограничивались только растворами. Он являлся активнейшим участником более чем полувекового развития химической науки. Имя его неразрывно связано с именами людей, деятельность которых составила целую эпоху в науке: В. В. Марковников, А. М. Бутлеров, Д. И. Менделеев.

Огромное трудолюбие, фанатичная преданность науке, одержимость, с которой работал И. А. Каблуков в Московском университете в лаборатории знаменитого Марковникова, позволили его научному руководителю рекомендовать молодого исследователя в Петербургский университет в лабораторию создателя теории химического строения органических соединений А. М. Бутлерова. В рекомендательном письме 6 октября 1881 г. В. В. Марковников писал: «Письмо это передаст Вам, добрейший Александр Михайлович,

---

[1] См.: В. С. Боровков и др. Электрохимические преобразователи информации. М., «Наука», 1971.

мой молодой ученик — Иван Алексеевич Каблуков. Он отправляется в Петербург как в центр русской химической деятельности, дабы познакомиться с умными людьми и самому понабраться ума... Каблуков очень прилежный человек...»[1].

Отличительной чертой творчества И. А. Каблукова было стремление искать практические пути использования результатов научных исследований. Он в лаборатории Бутлерова в 1882 г. разработал способ получения формальдегида, который был положен в основу промышленного получения этого важного для химической промышленности продукта. Именно в общении с такими корифеями, как А. М. Бутлеров, Д. И. Менделеев и другими гигантами российской науки, креп патриотизм молодого химика. Это очень помогло ему отстаивать точку зрения отечественной науки, когда Иван Алексеевич, решив, под влиянием Менделеева, заняться физической химией растворов, работал за границей в Лейпциге. Ему были известны слова Менделеева о том, что естествоиспытатели не схоластики и отдают свой долг родине на том самом поприще, где они действуют.

И. А. Каблуков живо интересовался природными богатствами Родины, успехами химической промышленности, перерабатывающей эти богатства. Он был убежден, что успехи промышленности тесно связаны с успехами теоретических наук, и постоянно искал пути их практического применения.

В начале нынешнего столетия на земле возникла угроза «азотного голода». Хотя азота в виде свободного газа в воздухе полным-полно, неизвестно было, как заставить этот свободный азот вступить в реакцию и превратить в соединения, содержащие так называемый связанный азот. Не хватало веществ, где содержался бы азот, который можно использовать в промышленности для различных нужд и выработки удобрений для полей. Стало ясно, что основного вещества — селитры, вывозимой из чилийской пустыни Атакама, хватит ненадолго. В то же время потребность в азотной кислоте и ее производных все время возрастала. Из азотной кислоты получали взрывчатку для военных целей, для прокладки дорог и строительства рудников. Велика была нужда в азотных удобрениях. Одной из возможностей ликвидировать угрозу «азотного голода» было получение оксидов азота непосредственно из воздуха. И. А. Каблуков не мог остаться в стороне от этой проблемы и в 1905 г. вошел в межведомственную комиссию по добыванию азотной кислоты переработкой воздуха. Он поддержал работы А. И. Горбова и В. Ф. Миткевича, предложивших получать окислы азота в вольтовой дуге. Однако до революции производство азотных удобрений в России так и не было налажено, а потребность в соединениях азота удовлетворялась путем ввоза чилийской селитры.

---

[1] Архив АН СССР, ф. 22, оп. 2, № 157. Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, М. И. Каблуков, Е. В. Колесников. Иван Алексеевич Каблуков. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Много сил И. А. Каблуков отдал проблеме добычи калийных удобрений. После изучения передового зарубежного опыта и поездок к месту добычи солей в Крым он сделал вывод, что одним из источников добывания хлорида калия могут служить растворы, остающиеся после извлечения поваренной соли из морской воды. Эти научные рекомендации И. А. Каблукова были учтены при строительстве в Крыму бромного завода и при получении калийных удобрений.

И. А. Каблуков был страстным пчеловодом. Однако даже из этого своего увлечения стремился извлечь пользу не только для себя. Он применял прогрессивные, в ногу со временем и наукой, методы пчеловодства. Окрестные крестьяне знакомились на его пасеке с рациональным ведением хозяйства, и многие перенимали его опыт и применяли у себя. Иван Алексеевич писал статьи, где указывал, что заниматься пчеловодством выгодно «при разумном ведении». Он был председателем Отделения пчеловодства «Русского общества акклиматизации животных и растений». Организовывал выставки, в том числе передвижные. С одной из них на барже прошел большую часть пути по рекам Москве и Оке до г. Калуги и обратно. Выставка была хорошо оборудована: можно было видеть работу с живыми пчелами. Крестьяне могли получить любой совет по пчеловодству. Это было ново и важно. Ведь в ту пору в царской России принято было скрывать свои «секреты», которые «задаром» могли помочь другим.

Доклады И. А. Каблукова «К вопросу о строении медовых ячей», «К вопросу о количестве воска в сотовом меде» и др. имели не только познавательное значение. Некоторые дельцы, используя высокую популярность меда и большой спрос, занимались его подделкой. Добавляли много патоки, крахмала, опилок. Затем кидали туда же куски воска, парафина, мертвых пчел и выдавали эту смесь за натуральный мед. И. А. Каблуков разработал простые и общедоступные способы, позволяющие отличить фальшивый мед от настоящего. Этими способами анализируют мед и сейчас. Работа его вызывала интерес и уважение. Академик Н. Н. Бекетов писал, рекомендуя Ивана Алексеевича в Московский сельскохозяйственный институт: «...доктор химии И. А. Каблуков может вести занятия по сельскохозяйственному анализу — предмет, с которым г-н Каблуков специально знаком. Именно под его руководством произведены исследования пчелиного воска и русских сортов меда...»[1]. Начиная с 1880 г., когда он был избран в члены Русского физико-химического общества, до 1942 г., до самого последнего дня не прекращалась общественная деятельность Ивана Алексеевича Каблукова. Он входил в состав многих широко известных обществ и союзов. Возглавлял комиссии, отделения и секции. Однако никогда бумаги не заслоняли от него людей и живого дела. Иван Алексеевич не терпел бюрократии, рутины и однообразия.

---

[1] Архив АН СССР, ф. 474, оп. 1, № 20 г.

Однажды, подписывая множество бумаг, он, для того чтобы быстрее покончить с этим делом, стал сокращенно писать свое имя и фамилию: Ив. Каблуков. Потом еще короче: Ив. Каблук. Увидев последнюю бумажку, он так обрадовался, что решил подписаться полностью, написал: Каблук Иванов — и поставил точку.

ВЫДАЮЩИЙСЯ ПЕДАГОГ

Неодолимой и постоянной была любовь Ивана Алексеевича к студенчеству. От него всегда ждали и неизменно получали они ценный совет, научную помощь, дружеское слово. Лучшие учебные заведения страны гордятся тем, что в их стенах протекала научная и педагогическая деятельность И. А. Каблукова: Московский и Ленинградский университеты, Всесоюзная сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева, Московский институт инженеров транспорта и ряд других. В конце 90-х годов прошлого века Иван Алексеевич читал лекции на женских курсах. В те времена девушкам не разрешалось учиться в высших учебных заведениях. Они могли лишь в виде исключения держать экзамены сразу за весь курс института — экстерном. И. А. Каблуков разрешал им посещать лекции и выполнять практические работы. Так как лаборатория была перегружена, то он предоставлял возможность работать в его кабинете и сам руководил занятиями.

На лекции Каблукова ходили студенты различных факультетов, даже тех, в программу которых эти лекции не входили. Аудитория всегда была переполнена. Иногда из-за этого приходилось лекцию переносить в другую, более просторную аудиторию и даже в актовый зал. Иван Алексеевич считал лекции тем средством, которое наиболее сильно влияет на воспитание молодежи и возбуждает любовь к науке. Знание химии, физики и математики необходимо любому инженеру как основа для специальных знаний. «Без прочного фундамента нельзя построить прочного здания», — говаривал он.

Фундаментальность усвоения строго проверялась им на экзаменах. Сохранилось воспоминание, как однажды, убедившись в слабых знаниях студента, И. А. Каблуков спросил:

— Ну что? Хотите на тройке прокатиться?

— Да, — признался студент.

— Идите на своих двоих, — и поставил «два».

Выступая перед молодежью, Иван Алексеевич говорил: «...Вы поставили своей целью быть носителями и проводниками добра и света в обществе. А для того, чтобы достигнуть этого, ближайшая цель вашей деятельности в период ваших занятий в высших учебных заведениях есть приобретение знаний. Будучи там, приглядывайтесь к общественной деятельности, запасайтесь знаниями; что упустите, того не вернете; приглядывайтесь к общественной жизни...

Когда же вы выйдете из школы сильные знаниями, ступайте на арену общественной деятельности...»[1].

Примером своей жизни И. А. Каблуков подтвердил, что настоящий ученый и патриот не может стоять в стороне от общего дела. В меру сил каждый должен способствовать победе нового, прогрессивного и лучшего. Как обращение к будущему страны звучат слова Ивана Алексеевича, сказанные им в Московском университете школьникам: «Привет вам, мои молодые товарищи, в дорогой мне аудитории Московского университета. Не удивляйтесь, что я, старый, зову вас, молодых, товарищами. Товарищами называются те, которые делают общее дело. А вы учитесь».

Заветы Ивана Алексеевича услышаны и выполняются уже не одним поколением советских химиков. Идея о взаимном влиянии структуры растворов и сольватации ионов в них получила дальнейшее развитие в трудах научной школы физико-химиков. Возникло целое направление — физическая химия растворов. Изучается равновесие, ионный обмен и комплексообразование в растворах; исследуется связь структуры растворителя и межмолекулярного локального взаимодействия со свойствами раствора в целом.
Создана теория растворимости, основанная на представлениях Д. И. Менделеева и И. А. Каблукова о растворении как о химическом взаимодействии растворяемого вещества со всеми компонентами раствора.

Работы советских ученых получили мировое признание. Широко известны труды академика Б. Н. Никольского о растворимости, ионном обмене и комплексообразовании в растворах, Н. А. Измайлова по электрохимии растворов электролитов в неводных средах, О. Я. Самойлова о взаимном влиянии структуры растворителя и сольватации ионов, К. П. Мищенко по проблемам термохимии и термодинамики растворов, а также многих других исследователей, вносящих достойный вклад в продолжение традиций российской науки.

---

[1] Архив АН СССР, ф. 474, оп. 1, № 2.

VI. ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. К. Малина

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УЧЕНИЯ О КИСЛОТНОСТИ И ОСНОВНОСТИ

Понятия «кислота» и «основание» возникли очень давно и сохранились до наших дней. По мере развития химии менялись определения этих важных понятий и объяснения причины особенностей кислот и оснований, отличающие их от других веществ.

Известный историк химии Герман Копп говорил, что в немногих разделах химии отмечается смена столь противоположных и противоречивых друг другу взглядов, как в учении о кислотах, щелочах и солях.

Самым первым, известным еще в древности веществом, обладающим кислым вкусом, был уксус, который получался скисанием вина. Было замечено также, что, кроме кислого вкуса, уксус обладает свойством вскипать при прибавлении некоторых веществ, растворять нерастворимые в воде вещества, створаживать молоко и т. д. «Эти признаки и послужили к характеристике особого класса тел, вероятно, известных уже египтянам и грекам, но описанных только арабскими химиками в IX—X вв. нашей эры»[1].

Трудно установить точно, когда были открыты минеральные кислоты. Считают, что первым получил азотную кислоту арабский медик и алхимик Гебер (Псевдоджабир), который жил в IX—X вв.

Советский историк химии Н. А. Фигуровский по этому поводу пишет: «Исторически важно, что Псевдоджабир описывает кислоты, в частности кислоту, «растворяющую воду», т. е. азотную кислоту, которую впоследствии стали называть «крепкой водкой». Здесь же (имеется в виду книга Гебера «Ящик мудрости». — *И. М.*), по-видимому, впервые описывается и «царская водка», которая получалась перегонкой селитры, купороса, квасцов и нашатыря. Название «царская водка» возникло, по-видимому, в связи с ее свойством растворять золото, считавшееся в алхимической

---

[1] Б. Н. Меншуткин. Курс общей химии (неорганической). Л., Госхимтехиздат, 1933, стр. 149.

литературе «царем металлов»[1]. Серную кислоту впервые стали получать несколько позднее, в XV—XVI вв.

Техническая химия способствовала лучшему изучению минеральных кислот. В период технической химии и иатрохимии (т. е. медицинской химии) в трудах ученых того времени (XVI—XVII вв.) — Парацельса, Андрея Либавия, Отто Тахения и др., а особенно Иоганна Глаубера получение и изучение минеральных кислот было поднято на более высокую ступень, имело довольно большое практическое значение. В этот период некоторые исследователи уже задумывались о сущности кислотного начала.

Представления о веществах, обладающих щелочными свойствами, возникли также в древности. Еще с давних времен были замечены особые свойства золы, получающейся при сгорании растений. Водные растворы ее применялись для очистки загрязненных предметов и тканей. Позднее, выпаривая водную вытяжку из золы, получили белое вещество — поташ. У Аристотеля еще в IV в. до н. э. описывается приготовление твердого тела (нечистого поташа) выпариванием водного раствора золы.

К очень давним временам относится также знакомство с содой, встречающейся в некоторых озерах и минеральных отложениях. Поташ и соду применяли для варки стекла, которое было известно древним египтянам. Арабы стали готовить более чистый продукт обугливанием винного камня (кислой виннокалиевой соли) и называли его «алкали», что значит по-арабски «зола». Это название стало затем постоянно применяться для обозначения щелочи; слово же «щелочь» введено в России в 1810 г. В. М. Севергиным и Я. Д. Захаровым.

В трудах арабских алхимиков приведены подробные описания способа повышения «едкости» поташа и соды. Они были названы мягкими щелочами в отличие от едких щелочей, которые получали при обработке мягких щелочей известью. Название «едкие щелочи» до сих пор сохранилось в химии. Однако само понятие о щелочности как о свойстве вещества не было известно алхимикам и возникло, по-видимому, не ранее XV—XVI вв. Самым характерным свойством щелочей считали вскипание их с кислотами.

В XVII в. мягкие и едкие щелочи называли огнепостоянными и фиксированными щелочами в отличие от летучих щелочей, к которым относили карбонат аммония и водный раствор аммиака. Огнепостоянные и нерастворимые в воде вещества в XVII в. называли землями. Из них наиболее давно известна известь. В XVIII в., наряду с известью, стали различать другие земли: глинозем (оксид алюминия), горькую землю (оксид магния) и др. Все эти вещества нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах.

Отдельные кислоты и щелочи были известны давно, но прошло очень много времени, прежде чем стали различать их как особые

---

[1] Н. А. Фигуровский. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. М., «Наука», 1969, стр. 118.

классы веществ. Одним из первых возникло понятие соли. Так обычно называли вещества, похожие на поваренную соль, имеющие кристаллическую форму, обладающие вкусом и растворимые в воде. По этим признакам вплоть до XVIII в. наряду с селитрой, купоросом, квасцами к солям причисляли также, например, сахар. В течение многих веков главное внимание обращали не на химические свойства веществ, а на их внешние признаки.

По мере того как увеличивалось количество кислот и щелочей, с которыми приходилось иметь дело химикам, и углублялось знание их свойств; стали замечать, что некоторые их свойства являются общими для целой группы веществ. Роберт Бойль первый сформулировал отличительные признаки кислот по способности: 1) энергично растворять различные тела, осаждать серу и другие вещества, растворенные в щелочах; 2) изменять синюю окраску сока некоторых цветов в красную; 3) восстанавливать цвет растительных красок, измененный щелочами. Все эти особенности кислот исчезают, если привести их в соприкосновение со щелочами; при этом некоторые из щелочей вскипают.

Из практики было известно, что при растворении металлов и щелочей в кислотах получаются новые кристаллические вещества, растворимые в воде и имеющие вкус, т. е. соли. Таким способом И. Глаубер в XVII в., особенно в период 1648—1660 гг., синтезировал много солей. Было показано также, что соль получается из другой соли вытеснением из нее кислоты. Например, при реакции между поваренной солью и серной кислотой был получен сульфат натрия — «глауберова соль». Опыты по вытеснению кислоты из соли другой кислотой привели к представлению о неодинаковой силе кислот

По мере того как в класс кислот (а также оснований) стали объединять вещества, обладающие общими признаками, химики начали задумываться о причинах сходства между ними. Естественно было предположить, что это сходство вызвано некоторым общим «началом», содержащимся во всех кислотах. Еще основоположник иатрохимии Парацельс назвал это общее начало «кислотным началом».

В разработке теорий кислот и оснований сыграли свою роль и работы М. В. Ломоносова. Важнейшими кислотами М. В. Ломоносов считал серную («купоросный спирт и масло»), сернистую («серный спирт»), азотную, соляную («спирты селитры и поваренной соли») и уксус. Все эти кислоты, или, как он их называет, кислотные спирты или кислые соли, окрашивают фиалковый сироп в красный цвет, они сходны по разъедающей способности и кислому вкусу.

М В. Ломоносов считал, что кислоты не одинаковы по силе и вытесняют друг друга из солей. Уже в 1744 г. он различал химическую реакцию растворения металлов в кислотах, которая сопровождается выделением теплоты, от растворения солей в воде, протекающего с поглощением теплоты.

К концу XVIII в. были открыты все важнейшие неорганические кислоты и довольно много органических, причем кислоты отличали по кислому вкусу и способности изменять цвет растительных красок. Возникло понятие об основаниях как о веществах, нейтрализующих кислоты и образующих при реакции с ними соли.

Была предложена классификация солей и оснований, правильно объяснялась связь между мягкими и едкими щелочами. Наконец, уже делались попытки оценить количественно относительную силу кислот и оснований и их сродство друг к другу. В то же время сведения о составе кислот и оснований, объяснения особенностей их свойств были еще очень неопределенны.

Самой значительной вехой на пути развития представлений о кислотных и основных свойствах веществ в конце XVIII в. было появление кислородной теории кислот великого французского химика Антуана Лорана Лавуазье. В 1780 г. А. Лавуазье сформулировал следующее положение, ставшее затем основой его «кислородной теории»: «Многочисленные эксперименты дают мне сегодня возможность обобщить следствия и утверждать, что наиболее чистый воздух, воздух удобовдыхаемый, представляет собой образующее начало кислотности, что это начало является общим для всех кислот и что при этом в состав каждой из них входят одно или несколько других начал, которые их отличают и отделяют друг от друга»[1].

Лавуазье предложил называть этот «удобовдыхаемый воздух» кислотообразующим началом, или оксигеном, или кислородом. Таким образом, кислота = кислород + кислотный радикал.

Кислородная теория кислот и оснований Лавуазье получила всеобщее признание. Однако вскоре обнаружились и ее недостатки. Трудно было объяснить, почему оксиды металлов не только не обладают свойствами кислот, но и принадлежат к противоположному классу — оснований, хотя они тоже содержат кислород. Кроме того, выяснилось, что некоторые вещества, несомненно обладающие свойствами кислот, окрашивающие лакмус в красный цвет и образующие соли с щелочами, все же не содержат кислорода.

Большое значение имели работы Г. Дэви и Л. Гей-Люссака по определению состава соляной кислоты, которые нанесли удар по кислородной теории кислот. Гей-Люссак писал: «Так как соединения хлора, иода и серы с водородом обладают теми же свойствами кислот, как их кислородные соединения, то мы должны их помещать с ними в один и тот же класс под общим названием кислот. Но, однако, чтобы их различить, я предлагаю прибавить приставку «гидро» перед названием каждой из этих кислот»[2].

---

[1] Цит. по кн.: Я. Г. Дорфман. Лавуазье. М., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 197.

[2] L. Gay-Lussac. Untersuchungen über Iod. Ostwald's Klassiker. N 4, 1814.

Число известных химикам веществ, не содержащих кислорода, но обладающих свойствами кислот, все увеличивалось (синильная кислота, бромистый водород, селенистый водород и др.). Исследуя в 1814 г. соединение иода с кислородом, Г. Дэви обратил внимание на то, что хотя оно состоит из двух элементов, образующих кислоты, но кислотность его проявляется только после присоединения к нему воды и образования гидрата. Г. Дэви предположил, что причиной кислотности является водород, именно влияние элементов водорода определяет кислотные свойства вещества. Таким образом, исчезла резкая грань между водородными и кислородными кислотами. По водородной теории все кислоты являются соединениями водорода. Если Г. Дэви опроверг кислородную теорию кислот Лавуазье, то предположение последнего о том, что щелочи и земли являются оксидами металлов, было им подтверждено.

Огромное значение имели выводы немецкого химика Юстуса Либиха о том, что кислоты можно разделить на одноосновные, двухосновные и трехосновные. Двухосновной он называл кислоту, частица (молекула) которой соединяется с двумя частицами основания. Ю. Либих предложил новое определение кислоты: кислота — водородное соединение, в котором водород может быть замещен на металл. Им дано также новое определение солей: нейтральные соли — такие соединения того же класса, в которых водород замещен эквивалентным количеством металла.

Ввиду того, что кислота содержит водород, при ее реакции с оксидами металла выделяется вода. Возникло понятие ангидрида. Так называли тела, содержащие кислород или серу, способные соединяться прямо с водой или сернистым водородом с образованием кислот. Кислотами же стали называть исключительно водородные соединения, образованные водой и ангидридами или водородом, соединенным с некоторыми простыми телами.

Важным моментом на пути познания природы кислот и оснований в XIX в. было открытие М. Фарадеем в 1833 г. законов, количественно описывающих химическое действие тока. Вещества, способные разлагаться электрическим током, он назвал электролитами, а частицы вещества, заряженные электричеством, — ионами (катионами или анионами в зависимости от того, к какому электроду — катоду или аноду — они перемещаются при пропускании электрического тока). Из этого следовало, что соль разлагается электричеством не на кислоту и основание, а на катион металла и элементарный или сложный анион кислоты. Эта теория получила поддержку со стороны электрохимии.

Смелой догадкой крупного шведского химика Сванте Аррениуса было утверждение, что кислота и основание тем сильнее, чем лучше их раствор проводит ток, чем полнее диссоциировано соединение. На основании работ конца XIX в. С. Аррениуса, В. Оствальда и других ученых стало очевидным, что электропроводность зависит от степени диссоциации кислоты, т. е. от концентрации свободных ионов в растворе.

Общими для всех кислот являются ионы водорода. Не было больше сомнения, что химической активностью водные растворы кислот обязаны присутствием в них ионов водорода, так же как и своим кислым вкусом, способностью реагировать с металлами, изменять цвет индикаторов, которые, как позднее указал В. Оствальд, сами являются слабыми кислотами или основаниями.

Кислотами начали называть соединения, при диссоциации которых образуются ионы водорода, и одним из важных признаков кислот стали считать их каталитическую активность. Основаниями являются соединения, при диссоциации которых образуются ионы гидроксила. Так возникла еще одна теория — ионная теория кислот и оснований.

Кислородная теория кислот, объяснявшая кислотность наличием в них кислорода, была в свое время вытеснена водородной теорией. Водородная же теория получила поддержку со стороны электрохимии, прогресс которой привел к ионной теории кислот и оснований. Таково было состояние теории кислот и оснований к началу XX в.

Определения понятий «кислота» и «основание», вытекающие из теории электролитической диссоциации, предусматривали только водные растворы и не учитывали химического взаимодействия между растворенным веществом и растворителем.

В классических трудах русской школы физико-химиков (Д. И. Менделеев, И. А. Каблуков, Д. П. Коновалов, В. А. Плотников) было показано, что свойства растворов кислот, в частности их электропроводность, преимущественно зависят от химических превращений, которые претерпевают кислоты при взаимодействии с растворителем.

В противовес физической теории электролитической диссоциации немецкий химик А. Ганч разработал химическую теорию, которая рассматривала ионизацию кислот как химический процесс взаимодействия с растворителем. Кислоты были определены как соединения водорода, в которых водород может быть замещен на металл или металлоподобный радикал.

После того как химики ближе познакомились с неводными растворами, стало ясно следующее:

1. Кислоты и основания существуют не только в водных, но и в неводных растворах.

2. Кислотными и основными свойствами могут обладать как ионы (в том числе и комплексные), так и неионизированные молекулы.

3. Ионизацию кислот и оснований вызывает реакция с растворителями, обладающими основными (или соответственно кислотными) свойствами; чем сильнее выражены эти свойства растворителя, тем полнее ионизация.

4. В зависимости от кислотности—основности растворителя одно и то же вещество реагирует как кислота или как основание; это свойство веществ называется амфотерностью.

5. Собственная ионизация растворителя вызвана амфотерностью его молекул.

6. Свободные ионы водорода в растворе отсутствуют. Они всегда сольватированы.

Кроме того, характерной особенностью реакции нейтрализации, как было показано в 1920 г., оказался отрыв протона от кислоты основанием, т. е. кислоты — это вещества, способные отщеплять протон (доноры протона), основания — вещества, способные присоединять протон (акцепторы протона). Эти определения дали одновременно в 1923 г. Т. Лоури и Г. Льюис, а также датский ученый Д. Бренстед. Новая теория кислот и оснований, связанная с этими определениями, наиболее подробно разработана Д. Бренстедом.

Для того чтобы отметить особую роль протона при кислотно-основном взаимодействии, кислоты и основания названы протолитами, а реакции между ними — протолитическими.

Согласно теории Бренстеда, наиболее характерными проявлениями кислотно-основной природы соединений являются: реакции с металлами, каталитическая активность и изменение цвета индикаторов. В теории Бренстеда обобщен обширный материал о протолитических реакциях, протекающих в различных растворителях. Д. Бренстед подчеркивал, что понятия «кислота» и «основание» нельзя закреплять за конкретным веществом, так как одно и то же вещество может быть и кислотой, и основанием — в зависимости от условий. Однако теория Бренстеда вызвала неудовлетворенность у некоторых ученых, которые считали, что понятие «кислота» должно быть расширено с целью охватить соединения, не содержащие протонов.

Наиболее известными и значительными теориями являются теории Г. Льюиса, который опирался на электронную теорию строения вещества, и советского химика М. И. Усановича.

После создания основополагающих теорий кислот и оснований Д. Бренстедом, Г. Льюисом и М. И. Усановичем появлялись и появляются новые кислотно-основные теории, но надо сказать, что они мало уже добавили к тем основным положениям, о которых говорилось выше.

Следует отметить компромиссное решение в определении кислот американским ученым Р. Беллом. Он считает полезным для терминов «кислота» и «основание» оставить определения Бренстеда, а апротонные молекулы[1], проявляющие кислые свойства, предлагает называть кислотами Льюиса или акцепторами электронов (т. е. принимающими электроны).

---

[1] Апротонными молекулами (кислотами Льюиса) считаются такие молекулы, которые не содержат способные к отщеплению протоны, но могут приобретать отрицательный заряд, присоединяя неподеленную электронную пару другой молекулы. Например, фторид бора является кислотой Льюиса:

$$BF_3 + HF \rightarrow H[BF_4]$$

Немецкий химик Я. Бьеррум предлагает оперировать тремя различными понятиями: основание, антиоснование и кислота. Он дает им следующие определения: основание — акцептор протонов или донор электронных пар, антиоснование — акцептор оснований или акцептор электронных пар, кислота — донор протонов или донор электронных пар.

Советский ученый А. И. Шатенштейн, много лет работающий в области кислотно-основного взаимодействия, в конце 50-х годов предложил такие формулировки для кислот и оснований: основание — электронодонорный акцептор, обладающий сродством к протону; кислота — электроноакцепторный реагент, водород которого участвует в равновесной реакции с основанием.

Как пишут американские химики-неорганики К. Дей и Д. Селбин: «Различные теории кислот и оснований в своем роде полезны, в одном случае подходит одна теория, в другом — другая. Все зависит от того, какая теория окажется наиболее полезной в данном случае»[1].

Много столетий прошло с тех пор, как стали известны свойства уксуса (первая кислота) и соды (первая «щелочь»). Однако понятия «кислота» и «основание» не определились окончательно и по сей день.

---

[1] К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. М., «Химия», 1971, стр. 324.

VII. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

А. А. Макареня, Ю. В. Рысев

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

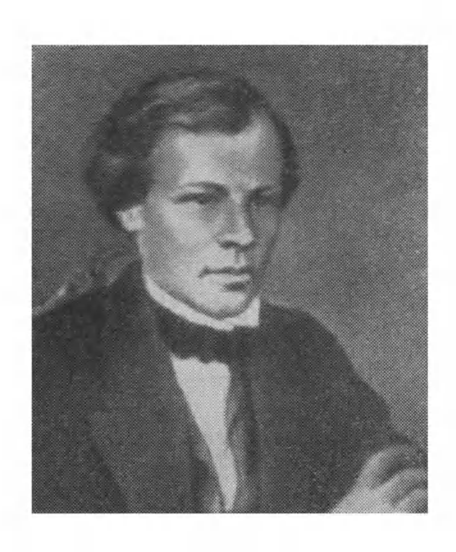
Дмитрий Иванович Менделеев родился 27 января 1834 г. Он был последним ребенком в семье директора Тобольской гимназии Ивана Павловича Менделеева, который в том же 1834 г. по состоянию здоровья был вынужден оставить службу, выхлопотав небольшую пенсию. Основная тяжесть забот о семье и воспитании детей легла на плечи Марии Дмитриевны Менделеевой — матери ученого. В Тобольске М. Д. Менделееву знали как женщину умную, с сильным характером и незаурядными интеллектуальными и нравственными запросами. Оказавшись в трудном положении, она приняла решение переехать с семьей в деревню Аремзянка (под Тобольском), где ей удалось восстановить хозяйство небольшого стекольного завода, принадлежавшего некогда ее брату В. Д. Корнильеву, но оставленного им в связи с отъездом в Москву.

«Там, на стекольном заводе, управляемом моею матушкой, — писал впоследствии Д. И. Менделеев, — получились мои первые впечатления от природы, от людей и от промышленных дел»[1]. Мария Дмитриевна не забывала о духовном воспитании своих детей. В семье любили читать. По наследству Марии Дмитриевне досталась одна из лучших в Сибири библиотек, из которой в самые трудные для семьи годы не было продано ни одной книги.

Семи лет Д. И. Менделеев поступил в Тобольскую гимназию, о некоторых педагогах которой он вспоминал на склоне лет с большой теплотой. Особенно хорошие отношения сложились у ученика с П. Н. Ершовым, автором хорошо всем известной сказки «Конек-Горбунок». В гимназии Д. И. Менделеев увлекся физико-математическими дисциплинами (проявив незаурядные способности), а также историей и географией. Многое привлекало внимание маль-

---

[1] Под редакцией Д. И. Менделеева. Уральская железная промышленность, ч. 1. Спб., 1899, стр. 418.



Д. И. Менделеев в студенческие годы.

чика к истории Российского государства, он любил задумываться над вопросами устройства Вселенной, а дома с пристрастием «экзаменовал» своих старших братьев и сестер и, как вспоминали впоследствии его родные, «любил играть в учителя». Эти детские и юношеские увлечения — мы знаем теперь — в дальнейшем слились воедино в творческой деятельности Дмитрия Ивановича Менделеева.

В 1850 г. Менделеевы (Мария Дмитриевна, Дмитрий и его сестра Лиза) после смерти Ивана Павловича переехали в Петербург, где будущий великий ученый поступил в Главный педагогический институт. Это учебное заведение в тот период могло бы поразить самого требовательного поборника и ценителя просвещения. На физико-математическом факультете преподавали: А. А. Воскресенский — химию, Э. Х. Ленц — физику, М. В. Остроградский — математику, Ф. Ф. Брандт — зоологию. Зачисленный на естественное отделение физико-математического факультета, Д. И. Менделеев увлекся химией, лабораторными занятиями и лекциями А. А. Воскресенского. Это увлечение не было случайным. Товарищей Д. И. Менделеева по институту поражало его «пристрастие к чистой математике» и глубокий интерес к физике и биологии. Несмотря на очень строгий режим занятий, он успевал также посещать лекции на историко-филологическом факультете. На старших курсах Д. И. Менделеев считался одним из самых лучших студентов. В 1855 г. он закончил институт с золотой медалью, блестяще защитил диссертацию «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу», это дало ему право на получение звания старшего учителя. Тогда же Д. И. Менделеев получил назначение в Симферопольскую гимназию. Но в связи с Крымской войной не мог приступить к своим обязанностям, поэтому он вскоре переехал в Одессу, где стал преподавать в гимназии при Ришельевском лицее с хорошо оборудованными учебными кабинетами и библиотекой. За несколько месяцев ученый не только наладил работу в кабинете естественных наук, но и продолжил исследования, начатые еще в институте. Результатом этого была магистерская диссертация «Удельные объемы», получившая высокую оценку в Петербургском университете. Почти через год Д. И. Менделеев снова в Петербурге, он полон планов прове-

дения научных работ, главным предметом его изучения становится физическая химия. На эту тему он защитил докторскую диссертацию, посвятив ее изучению растворов.

На склоне лет ученый так оценил свои научные заслуги: «Всего более четыре предмета составили мое имя: периодический закон, исследование упругости газов, понимание растворов как ассоциаций и основы химии». Кроме того, Д. И. Менделеев подчеркивал, что он нес три службы Родине: на поприще научном, преподавательском, а также «на пользу роста русской промышленности, начиная с сельскохозяйственной, в которой лично действовал, показав на деле возможность и выгодность... интенсивного хозяйства и организовав первые у нас опытные исследования по разведению хлебов»[1].

Д. И. Менделеев — крупнейший естествоиспытатель XIX в. В кабинете его среди многочисленных портретов ученых, государственных и общественных деятелей разных стран и времен находятся портреты Галилея, Ньютона, Коперника и Лавуазье — их он считал основателями современного ему естествознания. О первых двух он говорил, что они показали значение количественных измерений для понимания «мира невидимого».

Д. И. Менделеев хорошо знал сочинения классиков естествознания и как бы принял от них эстафету в разработке кардинальных научных проблем. Он часто повторял: «...Так как науки, подобные химии, обращаются как с идеями, так и с природными явлениями и веществами, то они приучают понимать, что прошлые мысли и труды уже дали многое, без чего невозможно идти в «океан неизвестного», и в то же время прямо дают возможность узнавать новые части этого неизвестного»[2]. Ученый не просто следовал за классиками, он совершенствовал пути проникновения в тайны материи, методы ее экспериментального изучения и свойств. Забота о точности измерения—характерная черта научного творчества Д. И. Менделеева. В то же время его работы отличаются глубоким философским смыслом. Примером этому служит учебник «Основы химии». Дмитрий Иванович способствовал приобщению естествоиспытателей к овладению диалектическим методом познания природы. «Менделеев применил бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, — писал Ф. Энгельс, — совершил научный подвиг»[3].

Можно ли говорить о единой программе работ в области различных химий, если он интересовался и разрабатывал вопросы атомно-молекулярной теории, систематики органических соединений, кристаллических форм и образования растворов, теплотвор-

---

[1] Архив Д. И. Менделеева, т. I. Л., Изд-во ЛГУ, 1951, стр. 31—32.

[2] Д. И. Менделеев. Основы химии, т. I. М.—Л., ГХИ, 1947, стр. 2.

[3] К. Маркс, Ф. Энгельс. Соч., изд. 2, т. 20. М., Политиздат, 1961, стр 389.

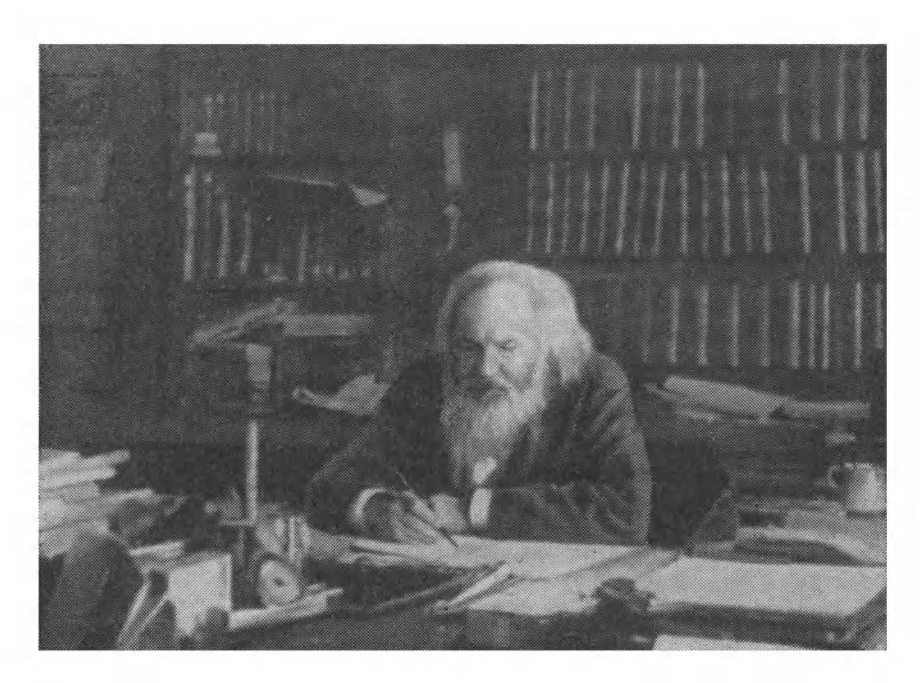


Рис. 48. Д. И. Менделеев за работой.

ной способности топлива и отступлений от «газовых законов», сопротивления среды и состава нефти... И тем не менее есть общая программа и общее между различными отделами химии, физики и смежных с ними наук. Это и объединяет исследователей, например, взаимосвязь свойств и состава веществ — проблема, которая стоит и перед современным естествознанием, но может решаться только совместными усилиями специалистов разных областей науки.

Осмысленное решение перспективных задач и определило научный метод Менделеева. Применение его позволило русскому ученому переходить от одной области изучения вещества (его свойств, строения, систематики объектов) к другой.

В 1861 г. он открыл температуру абсолютного кипения жидкостей. Его особо интересовали реакции в растворах. Они позволили вскрыть механизм химического процесса. Д. И. Менделеев показал, что растворение нередко сопровождается взаимодействием растворяемого вещества и растворителя. При этом происходит образование соединений, которые находятся в равновесии с продуктами их диссоциации и ассоциации. Многочисленные экспериментальные данные, полученные при исследовании различных растворов, нельзя было обработать без применения математического анализа. С этой целью он обращается к работам математиков П. Л. Чебышева, К. А. Поссе и др.

Открытие периодического закона было итогом изучения физико-химических свойств элементов. В нем нашли отражение и всесторонний историко- методологический анализ проблем науки середины XIX в., и экспериментальные исследования соединений переменного состава. Определенную положительную роль в этом сыграло также увлечение ученого метрологией, его склонность к точным измерениям и расчетам. Изучение опыта работы Д. И. Менделеева за 15 лет (1854—1869) и состояния науки того времени показало, что именно он был тем исследователем, который мог совершить творческий синтез уже достигнутых результатов, правильно определив цели и пути своих работ. При создании учебника «Основы химии» ученый встретился с большими трудностями.

Для решения принципиальных вопросов систематики не хватало данных, известно было только 63 элемента, слабо были изучены свойства редких элементов. Многие естествоиспытатели находились на позиции механического материализма, как нельзя лучше отвечавшего состоянию науки первой половины XIX в., в то время как Д. И. Менделеев искал пути диалектического изучения природы. В преодолении этого решающую роль сыграл его научный метод. Ученый считал, что и периодический закон, и многие другие законы химии (закон кратных отношений, учение о валентности) должны получить развитие в результате более глубокого проникновения в структуру материи.

Перспективный научный подход Д. И. Менделеев применял также к проблемам развития в нашей стране промышленности и сельского хозяйства. Здесь он выступал не только как гениальный естествоиспытатель, но и как прогрессивный общественный деятель. «Старался, пока могу — буду стараться дать плодотворное промышленное реальное дело своей стране, в уверенности, что политика, устройство, образование и даже оборона страны ныне без развития промышленности не мыслимы... Наука и промышленность — вот мои мечты»[1]. Это свидетельствует о том, что и общественный прогресс он представлял связанным с интенсивным развитием крупной промышленности, основанным на использовании и внедрении достижений науки.

В то же время одной из важных целей индустриального развития Д. И. Менделеев считал обеспечение машинами и удобрениями сельского хозяйства и, кроме того, строительство в сельских районах небольших предприятий, которые позволяли бы обеспечить занятость населения этих районов в свободное от полевых работ время года.

Важное значение придавал ученый высоким темпам развития промышленности. Он писал: «Ограниченный рост промышленности совершенно не пригоден нашему краю и не приличен нашему на-

[1] Архив Д. И. Менделеева. т. I. Л., Изд-во ЛГУ, 1951, стр. 36.

роду, привыкшему шагать, так уже шагать... идя помаленьку, мы никогда не догоним соседей, а надо не только догнать, но и перегнать»[1].

В своих многочисленных книгах, статьях, выступлениях и докладных записках правительству он детально разбирал состояние дел в самых различных областях промышленности: химической, металлургической, нефтяной, каменноугольной, в торговле и на транспорте. Когда в конце XIX в. некоторые специалисты считали, что запасы сырья и топлива на Урале недостаточны для перспективного развития этого края, Д. И. Менделеев в книге «Уральская железная промышленность» обосновал противоположную точку зрения. Посетив в 1899 г. многочисленные металлургические предприятия на Урале, он писал: «Вера в будущее России, всегда жившая во мне, прибыла и окрепла от близкого знакомства с Уралом»[2]. Легко понять, как прозорлив был Д. И. Менделеев, если вспомнить, что благодаря усиленному развитию промышленности в годы первых пятилеток, в соответствии с заветами ученого, Урал во время Великой Отечественной войны 1941—1945 гг. стал основной базой тяжелой индустрии, наиболее производительным тылом нашей страны.

Большое внимание он уделял выявлению и разработке топливных ресурсов нашей Родины. Впервые в мире им была высказана мысль о возможности подземной газификации топлива, которая весьма актуальна для стран, не имеющих больших запасов природного газа. Интересно, что, совершив в 1888 г. продолжительную поездку по Донбассу, Д. И. Менделеев пришел к выводу, что каменноугольные запасы, как и другие ископаемые, должны быть не частной, а общегосударственной собственностью.

Особое значение он придавал нефти. Изучая нефтяные месторождения в районе Баку, ученый пришел к выводу о недопустимости использовать нефть только как топливо: «Топить можно и ассигнациями»[3], — писал он в одной из своих экономических статей.

Тщательно исследовав состав и свойства нефти, Д. И. Менделеев разработал новые способы переработки ее, сконструировал специальные аппараты для непрерывной перегонки нефти. Он же высказал мысль о целесообразности постройки нефтепроводов, специальных нефтеналивных судов и цистерн, а также идею об организации нефтеперерабатывающих заводов в верхнем и среднем течении Волги, на одном из которых, под Ярославлем, он сам работал в 1881 г.

---

[1] Д. И. Менделеев. Соч., т. 19. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 112.

[2] Д. И. Менделеев. Уральская железная промышленность, ч. 3. Спб., 1900, стр. 139.

[3] Д. И. Менделеев. Соч., т. 10, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 463.

Много интересных мыслей высказал Д. И. Менделеев о перспективах развития химической промышленности, о химизации народного хозяйства. Он писал: «Центр понимания всей современной промышленности должно искать в сознательном пользовании химическими превращениями вещества»[1]. Указывая на связь между индустриализацией страны и дальнейшим ростом химической промышленности, ученый исходил из того, что химия позволяет обеспечить комплексную переработку сырья, использовать отходы, создавать новые продукты и материалы.

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ И РУССКАЯ КУЛЬТУРА

Как ученый и гражданин, Д. И. Менделеев понимал, что в подъеме культурной жизни народа решающую роль призвано сыграть образование. И это объяснялось не только тем, что Дмитрий Иванович окончил Главный педагогический институт и был педагогом по призванию. Отдать лучшие свои годы педагогической деятельности призывала Д. И. Менделеева его забота о развитии Родины, о жизни народа, только в 1861 г. освобожденного от крепостной зависимости. В одном из его дневников мы находим проникновенные слова о родном народе, записанные им в первый день нового 1862 г., который он встречал в Боровицком уезде Псковской губернии. «Видишь этот народ, простой и милый, глядящий прямо в глаза, и веришь в его судьбу и чудится далекое впереди с возвратом свободы с вольной песней, с удалением многой привитой лжи... Хочется встать поближе к народу — это нынче модная фраза, а я ведь не модник. Нет, мне прямо вольно с ним с этим народом-то и я говорю как-то свободнее, и меня понимает тут и ребенок, мне весело с ними, к ним душа лежит»[2].

В 1890 г. Д. И. Менделеев помогает революционно настроенным студентам, передает их петицию министру народного просвещения, после чего он вынужден был оставить университет, кафедру и лабораторию, которыми руководил более двадцати лет.

Всю свою жизнь ученый был связан со многими представителями передовой русской интеллигенции. На квартире у Дмитрия Ивановича регулярно устраивались вечера — «менделеевские среды», среди посетителей которых особенно часто были его друзья: ученые и художники. Он помогал и художникам-передвижникам в устройстве выставок, участвовал в обсуждении картин, а под впечатлением от картины А. И. Куинджи «Ночь на Днепре» написал искусствоведческую статью, в которой сопоставил становление живописи и естествознания. Д. И. Менделеев хорошо знал историю изобразительного искусства. В его библиотеке сохранились ценные

---

[1] Д.И. Менделеев. Соч.,т. 12. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 264.

[2] Д. И. Менделеев. Научное наследство, т. 2. М., Изд-во АН СССР, стр 213.

коллекции репродукций произведений искусства, оригиналы которых находятся в крупнейших музеях мира.

В 90-х годах XIX в. Д. И. Менделеев был избран членом Совета Академии художеств в Петербурге. Интерес ученого к искусству был далеко не праздным; ему так же, как и художникам-передвижникам, были близки демократические идеалы, стремление служить родному народу. Он был знаком лично с Н. А. Добролюбовым и Н. Г. Чернышевским.

Академик В. И. Вернадский, слушавший лекции Д. И. Менделеева, вспоминал: «На его лекциях мы как бы освобождались от тисков, входили в новый чудесный мир, и в переполненной 7-й аудитории Дмитрий Иванович, подымая нас и возбуждая глубочайшие стремления человеческой личности к знанию и к его активному приложению, в очень многих возбуждал такие логические выводы и настроения, которые были далеки от него самого»[1].

Он нес народу знания и культуру не только как профессор и преподаватель, но и редактор нескольких энциклопедий (Энциклопедии Брокгауза и Ефрона, Технической энциклопедии, Библиотеки промышленных знаний), а также один из организаторов высшего женского образования в России (был в числе первых лекторов на Высших женских курсах).

Д. И. Менделеев — активный участник научных съездов начиная с Химического конгресса в Карлсруэ (1861) и Всемирных выставок в Париже (1871, 1900). Он участвовал в работе Метеорологического конгресса в Италии (1879) и совещаний по вопросам метрологии (Париж и Лондон). Неоднократно ученый выступал и с научными докладами. Особенно почетным было приглашение на фарадеевские чтения (Лондон, 1889). Почти все академии мира избрали Д. И. Менделеева академиком, он был также почетным доктором, членом многих университетов и членом научных обществ Европы и Америки. Ему были вручены медали Коплея (эта высокая награда сравнима с Нобелевской премией, введенной позже), Дэви, Фарадея и др.

Деятельность его оказала большое влияние на развитие многих разделов химии, физики, техники, метрологии. Русская химическая школа Менделеева воспитала таких ученых, как Д. П. Коновалов, А. А. Байков, Н. С. Курнаков, В. Е. Тищенко (в России), Б. Браунер (Прага), Кл. Винклер (Германия), У. Рамзай и Г. Карнелли (Англия), Г. Тамман (сначала Россия, потом Германия) и др. В одном из писем Д. И. Менделееву (1889) Б. Браунер писал: «...я счастлив, что я один из первых химиков, который узнал глубокую философскую мысль и значение Вашего закона в «химии будущего»[2].

---

[1] Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников. М., Атомиздат, 1959, стр. 67.

[2] Цит. по кн.: Б. Кедров, Т. Ченцова. Браунер — сподвижник Менделеева. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 75.

Особенно глубокое впечатление на современников произвел менделеевский способ предсказания свойств неизвестных элементов. Воспользовавшись этим, У. Рамзай открыл в 1894—1896 гг. аргон, гелий и предсказал существование остальных инертных газов. Английский биограф И. Торп отметил еще в 1889 г., что ни один русский не оказал более важного, более длительного влияния на развитие физических знаний, чем Д. И. Менделеев.

Многие идеи, высказанные ученым, получили свое воплощение уже после его смерти. Н. Бор разработал основные положения теории строения атома — той «внутренней механики атомов и частиц», о развитии которой мечтал Дмитрий Иванович. При этом датский физик опирался не только на модель атома, предложенную Резерфордом, но и на периодическую систему Менделеева.

На основе менделеевского способа предсказания свойств были разработаны методы выделения технеция и астата, заурановых элементов.

Крупный американский ученый Г. Сиборг один из синтезированных им элементов (№ 101) назвал в честь Д. И. Менделеева, который первый использовал для предсказания химических свойств неоткрытых элементов периодическую систему элементов, принципы которой явились и шагом для открытия большинства трансурановых элементов.

Академик Г. Н. Флеров, выступая на X Менделеевском съезде в сентябре 1969 г. в Ленинграде, говорил, что создание периодической системы было образцом смелого применения чрезвычайно плодотворного методического подхода. Это выявление общих важнейших закономерностей в массе экспериментальных данных, их эмпирическая и полуэмпирическая систематизация, выдвижение рабочих гипотез...

Такой подход характерен сейчас для большинства ученых естественных дисциплин. Справедливость этой мысли подтверждает история получения многих катализаторов и полупроводников, материалов с заданными свойствами и новых соединений (комплексных соединений, неорганических полимеров) и т. д.

...Бороздит моря и океаны советское исследовательское судно «Менделеев», растет бывший Бондюжск, а ныне Менделеевск на Каме, именем Менделеева называют исследователи подводный горный хребет в Арктике и кратер на Луне...

Тысячи и тысячи студентов вузов и техникумов, учащихся школ, носящих имя Менделеева, ежегодно вступают в жизнь с сознанием необходимости выполнить один из самых важных заветов Дмитрия Ивановича Менделеева — «жить для других».

А. А. Макареня, Ю. В. Рысев

ВОСПОМИНАНИЯ СОВРЕМЕННИКОВ О Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЕ

Из большого числа имеющихся в литературе воспоминаний современников о Д. И. Менделееве мы приведем здесь лишь те, которые наиболее ярко характеризуют личность ученого на разных этапах его деятельности, а также отражают многообразие интересов великого русского химика, его простоту в обращении с людьми, высокую требовательность к себе. Так, М. А. Попков — товарищ Менделеева по Главному педагогическому институту — вспоминал: «...При поступлении своем я застал Дмитрия Ивановича на 2-м курсе физико-математического факультета...

Лишь только я огляделся по поступлении в институт, я сблизился с Дмитрием Ивановичем. Меня поражало его пристрастие к чистой математике, несмотря на то, что он обнаруживал себя физико-химиком. К биологическим наукам он выражал тоже большое расположение... Однако он не ограничивался науками этого факультета, а интересовался науками, проходимыми на историко-филологическом факультете... Кроме того, он посещал мастерскую гальвано-пластических работ, устроенную в здании Академии наук»[1].

И. М. Сеченов, основоположник русской физиологической школы, вспоминает о молодом Д. И. Менделееве, находившемся в 1859—1861 гг. в заграничной командировке: «В Гейдельберге, тотчас по приезде, я нашел большую русскую компанию: знакомую мне из Москвы семью Т. П. Пассек[2] (мать с тремя сыновьями), занимавшегося у Э. Эрленмейера химика В. Савича[3], трех молодых людей, не оставивших по себе никакого следа, и прямую противоположность им в этом отношении — Дмитрия Ивановича Менделеева. Позже (кажется зимой) приехал А. П. Бородин. Д. И. Менделеев сделался, конечно, главой кружка, тем более что, несмотря на молодые годы (он моложе меня летами), был уже готовым химиком, а мы были учениками. В Гейдельберге в одну из комнат своей квартиры он провел на свой счет газ, обзавелся химической посудой и с катетометром от Ж. Саллерона[4] засел за изучение капиллярных явлений, не посещая ничьих лабораторий»[5].

---

[1] «Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников». М., Атомиздат, 1969, стр. 84.

[2] Т. П. Пассек (1810—1889) — писательница, родственница А. И. Герцена.

[3] Валериан Савич — русский химик, работавший за границей.

[4] Ж. Саллерон — французский механик, изготовлявший приборы по заказу Д. И. Менделеева (*А. М. и Ю. Р.*).

[5] «Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников». М., Атомиздат, 1969, стр. 14.

Как профессор Петербургского университета, Д. И. Менделеев пользовался большим уважением студентов. По словам первого президента Академии наук СССР В. Л. Комарова: «...Дмитрий Иванович был не только великим ученым, руководителем в области химического мышления, но он еще был именно носителем своеобразных революционных начал.

Мы знали, что Дмитрий Иванович профессор, что он занимает довольно почетное положение, но в то же время мы знали, что он никогда не будет поддакивать начальству, если он не согласен с ним внутренне. Мы знали, что он всегда ответит «нет» на все такие несогласные с его совестью указания этого начальства. Мы знали, что он самостоятельный человек, что он проводит свою линию, и имя Менделеева произносилось поэтому с особым уважением, как имя научного вождя, который ведет нас к светлому будущему и не мирится ни с какими безобразиями существующего мира...

Менделеев сделал огромный шаг вперед в деле установления единства материи, но в своих лекциях он этим не ограничился, характеристику каждого элемента он начинал с конкретного указания на его распространение в земной коре, в живых существах, в атмосфере. Он приучал слушателей мыслить по вопросам химии конкретно и в конце лекции переходил на технологический процесс, касающийся использования данных соединений в промышленности»[1].

Другой ученик Менделеева — В. И. Вернадский, академик, один из основоположников геохимии — так вспоминал о своих студенческих годах: «Блестящие лекции Д. И. Менделеева в Петербургском университете остаются незабываемыми для немногих еще оставшихся в живых его слушателей. В них он еще больше, чем в книге, подчеркивал значение естественных природных процессов — земных и космических: химический элемент являлся в них не абстрактным, выделенным из космоса, объектом, а представлялся облеченным плотью и кровью, составной неотделимой частью единого целого — планеты в космосе...

В «Основах химии» проблемы геохимии и космической химии получали не только яркое освещение, но нередко выступали на первое место. Как всегда у Д. И. Менделеева, это не было повторением того, что давалось другими, — на каждом шагу встречается новое, найденное его яркой личностью, схваченное его всеобъемлющим умом»[2].

А вот каким был Менделеев в общении с людьми. Один из ближайших помощников Д. И. Менделеева М. Н. Младенцев отмечал: «Д. И. Менделеев был добрейший человек, необыкновенно чуткий, крайне деликатный и до удивительности впечатлительный. Он реагировал на все явления жизни. В нем чудесно сочетался титаниче-

[1] «Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников». М., Атомиздат, 1969, стр. 67—68.

[2] Там же, стр. 68.

ский ум с простотой и с редкой душой. Эту страстную душу Д. И. Менделеев вкладывал во всю свою деятельность»[1].

«Проведя детство на заводе и в сельской обстановке, он привык ценить физический труд, с уважением относился к крестьянам и рабочим. Одинаково он относился и к людям различных национальностей, лишь бы был дельный человек»[2], — отзывался так о Д. И. Менделееве академик В. Е. Тищенко, известный советский химик. Эту сторону характера Д. И. Менделеева хорошо дополняют воспоминания одного из его учеников, крупнейшего физикохимика В. А. Кистяковского: «Дмитрий Иванович был глубоким демократом и подчеркивал свое отрицательное отношение ко всем классовым титулам. Как-то на экзамене один из студентов заявил свою фамилию — князь В. Дело в том, что Менделеев обыкновенно не вызывал студентов на экзаменах, а был заведен такой порядок, что сами студенты выходили экзаменоваться по алфавитному списку и объявляли свои фамилии. «На букву «К» я экзаменую завтра», — сказал Д. И., и князь В. попал в глупое положение»[3].

Зато к талантливым ученикам он относился очень внимательно. Вот как отзывался о Д. И. Менделееве-педагоге выдающийся советский химик, основатель физико-химического анализа Н. С. Курнаков: «Мне лично, как молодому человеку, только вступающему в науку, не раз приходилось обращаться за помощью к Менделееву, и я всегда встречал с его стороны большую моральную поддержку. Помню, как меня поразило, когда в новом издании «Основ химии» Менделеева я нашел ссылку на мою первую научную работу... Это было для меня в высшей степени приятно, ободрило меня и явилось большой моральной поддержкой, которая так необходима в первые годы научной деятельности...

Отношение Менделеева ко мне — не исключение. Он всегда был в высшей степени отзывчив и внимателен к молодым людям, вступающим на дорогу науки, и поддерживал, ободрял их»[4].

А вот как племянница Д. И. Менделеева Н. Я. Капустина-Губкина вспоминала об отношении своего дяди к ее инфантильности, презрению к человеку труда, неоправданным претензиям: «В 1872 году я кончила курс в гимназии и пришла сказать об этом Дмитрию Ивановичу.

Он поздравил меня и стал спрашивать, что я намерена делать после гимназии.

— Я хочу рисовать, — сказала я неуверенно. — И хотела бы учиться дальше. Я ничего не знаю.

— Вот видишь, то рисовать хочешь, то учиться, — сказал он протяжно и быстро прибавил: — Чему учиться?

---

[1] «Д И. Менделеев в воспоминаниях современников». М., Атомиздат, 1969, стр. 73.

[2] Там же, стр. 47.

[3] Там же, стр. 63.

[4] Там же, стр. 66.

— Я люблю... науки. Я бы все хотела знать.

Дмитрий Иванович рассмеялся:

— Все хотела знать... Науки любит... Разобраться тебе надо в себе, матушка, что ты любишь и чего хочешь. Всему учиться сразу нельзя. Надо что-нибудь одно делать. Разобраться надо...

— Я бы хотела быть развитой, дяденька.

Дмитрий Иванович усмехнулся:

— Развитой? Беда!.. Да вот столяр развитой.

Лицо мое выразило величайшее недоумение:

— Столяр?! Развитой?!

— Да, матушка, столяр развитой человек, потому что он знает вполне свое дело, до корня. Он и во всяком другом деле поэтому поймет суть и будет знать, что надо делать.

— А я думала тогда, что развитой человек тот, кто Милля и Спенсера понимает.

Дмитрий Иванович точно читал в душе у меня:

— Он, матушка, и Милля поймет лучше, чем ты, если захочет, потому что у него есть основа... Ну, ступай... Подожди. Постой. Вот еще что тебе скажу. Самолюбива не будь, если хочешь дело делать. Самолюбивый человек все будет вертеться на своем «я» и не пойдет вперед, а не самолюбивый будет прогрессировать быстро, потому что не будет обижаться, а мотать все замечания себе на ус...»[1].

Здесь следует сказать, что Дмитрий Иванович относился с большим вниманием к женскому высшему образованию и труду — и доказывал это на деле. Еще в конце 60-х годов он читал лекции по химии на первых Высших женских курсах на Владимирской и устроил первую химическую лабораторию для практических занятий слушательниц. В университетской лаборатории работали химики Е. К. Гутковская и М. Л. Гроссман. В Палате мер и весов у него было несколько женщин с высшим и средним образованием, и он очень ценил их работоспособность.

Сильно и глубоко любил Дмитрий Иванович свою семью, своих детей. Он говорил часто: «Чем бы и как бы серьезно я не был занят, но я всегда радуюсь, когда кто-нибудь из них войдет ко мне.

Много я в жизни испытал, но лучшего счастья не знаю, как видеть около себя своих детей»[2].

Дмитрий Иванович любил и чужих детей. «Дети служащих и сторожей в Палате мер и весов всегда бежали к нему, как только видели его во дворе; они знали, что у него найдется для них и ласка, и гостинцы в кармане: яблоки или конфеты. Каждое Рождество в продолжении многих лет Дмитрий Иванович на свой счет устра-

---

[1] «Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников». М., Атомиздат, 1969, стр. 162—163.

[2] Там же, стр. 168.



Рис. 49. Д.И. Менделеев с детьми в Боблово.

ивал для детей служащих, сторожей и рабочих в Палате мер и весов красивую елку»[1].

О других сторонах личности Д. И. Менделеева, о его поведении в кругу семьи и друзей вспоминал русский художник-передвижник Я. Д. Минченков: «Великий ученый Менделеев был интересен в домашней обстановке. Разговор вел простой, особого русского склада. От него веяло Русью, которую он любил...

Излагая новую теорию или мгновенно родившуюся мысль, Менделеев вперял в пространство глаза и точно пророчествовал.

Вопросы искусства были близки Менделееву в такой же степени, как и вопросы науки, а народное начало, вложенное в его натуру, находило отзвук в содержании искусства передвижников, с которыми он часто общался»[2].

Вот что писал издатель и редактор «Шахматного журнала» А. К. Макаров еще об одном увлечении Д. И. Менделеева:

«Привыкнув отдыхать за шахматной доской, Д. И. Менделеев последние три года играл в шахматы с разными лицами и просил меня почаще приходить к нему вечером сыграть несколько шах-

---

[1] «Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников». М., Атомиздат. 1969, стр. 168.

[2] Там же, стр. 113.

матных партий. Перед последней поездкой за границу осенью прошлого (1906 — *ред.*) года Д. И. приобрел карманные шахматы и находил это изобретение очень остроумным и подходящим в путешествиях»[1].

Великий ученый и простой в обращении человек, отличный педагог и настоящий русский прогрессивный интеллигент, интересный собеседник, знаток искусства — таким предстает Д. И. Менделеев в воспоминаниях его друзей, учеников и знакомых.

Б. М. Кедров

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Как известно, созданная Д. И. Менделеевым периодическая система элементов представляет собой воплощение и конкретное выражение открытого им периодического закона. Открытие закона и построение системы — это две стороны одного и того же единого познавательного процесса; то и другое протекало у Д. И. Менделеева одновременно, в прямой зависимости одно от другого: чем совершеннее становилась выработанная система элементов, тем яснее выявлялся лежащий в ее основе закон, а чем глубже и четче Д. И. Менделеев раскрывал этот закон, тем последовательнее проводил он его в своей системе и тем более законченной и совершенной становилась сама периодическая система элементов. Поэтому одинаково неверно было бы утверждать, что Д. И. Менделеев сначала открыл закон, а потом на его основе построил систему элементов, или что он сначала создал систему элементов, а потом вывел из нее лежавший уже фактически в ее основе закон.

Общей исходной идеей построения периодической системы элементов служило у Д. И. Менделеева стремление дать наиболее полное, всестороннее и глубокое выражение открытого им закона. Такая именно идея красной нитью проходит через всю долголетнюю работу Д. И. Менделеева над периодической системой. Эта общая исходная идея нашла конкретное выражение в ряде принципов, которыми ученый руководствовался при построении и последующем усовершенствовании своей системы элементов.

Место элемента в системе. Одним из наиболее важных положений (или принципов), на которые опирается у Менделеева периодическая система элементов, служит представление о месте отдельного элемента в этой системе. Место элемента в системе выражает совокупность всех коренных свойств данного элемента, взятого не как нечто отдельное, обособленное, а в его закономерной связи

[1] «Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников» М., Атомиздат, 1969, стр. 126.

со всеми остальными элементами; поэтому место элемента выражает совокупность коренных свойств, или, что то же самое, совокупность связей и отношений данного элемента со всеми остальными, расположенными согласно периодическому закону. Таким образом, место элемента в системе отнюдь не носит характера геометрического или графического признака. Это понятие у Менделеева непосредственно связано с самой системой элементов. Система элементов может иметь самые различные геометрические, графические выражения (табличное — клеточное или неклеточное; диаграммное; в виде различных кривых и ломаных линий; радиальное; объемно-пространственное и т. д.); в таком случае место элемента в системе выражается соответственно как клетка (или ее часть), как определенный участок (место) в столбце или строчке, как точка на линии и т. д. Но система элементов в принципе может быть выражена так же и аналитически, алгебраически, в виде определенного математического уравнения; в таком случае место элемента в системе будет изображаться уже не в виде определенного геометрического образа, а математически — как совокупность дискретных значений определенных переменных, однозначно определяющих реальное место данного элемента в периодической системе. Распространенная ошибка в понимании взглядов Менделеева на периодическую систему элементов и их значения для современности состоит в отождествлении общего понятия места элемента в системе с частным его выражением в виде клетки таблицы элементов, т. е. с одним из возможных пространственных его образов.

Менделеев исходил из однозначной связи между данным элементом и соответствующим ему местом в системе: каждому элементу отвечает одно и только одно строго определенное место в системе и на каждое место в системе приходится один и только один строго определенный элемент. Тем самым у Менделеева место в системе становилось определяющим признаком данного элемента.

Всеобщность периодической системы. Другим существенным принципом построения периодической системы было у Менделеева признание ее всеобщности, ее всеобъемлющего характера, т. е. охвата ею всех без исключения химических элементов. Все элементы входят в периодическую систему, занимая в ней определенные места: нет и не может существовать химических элементов, которые не охватывались бы периодической системой и которые, следовательно, не подчинялись бы периодическому закону. Этот вывод прямо вытекал из признания, что периодический закон есть истинный (т. е. объективный) закон природы, а потому, подобно всем законам природы, он является всеобщим.

Отсюда вытекали две большие задачи: во-первых, определить место в периодической системе для каждого уже известного элемента, исходя из совокупности его свойств, и, во-вторых, выяснить наличие свободных мест в системе и на их основании определить предположительно совокупность свойств по возможности для всех еще неоткрытых элементов. Первую задачу Менделеев решал глав-

ным образом с февраля 1869 г. до ноября 1870 г. и позднее — в связи с размещением редкоземельных элементов, а также аргона и его аналогов. Вторую задачу Менделеев решал главным образом с ноября 1870 до августа 1871 г.: он вернулся к ней и позднее — в связи с определением свойств предполагавшихся элементов и которые должны были, по его мысли, занять в системе два места перед водородом. Признание всеобщности периодического закона и основанной на нем системы явилось непосредственно исходным пунктом научного подвига, который совершил Менделеев, предсказывая свойства еще неоткрытых элементов...

Три направления в короткой таблице. Одним из принципов разработки периодической системы элементов служило у Менделеева то обстоятельство, что всякая таблица имеет два основных направления: вертикальное (столбцы) и горизонтальное (строки). В своей... таблице Менделеев располагал по вертикали элементы с близкими свойствами, но далекими по величине атомными весами (группы и подгруппы), а по горизонтали—элементы с различными свойствами, но близкими по величине атомными весами (периоды и ряды). Для VIII группы, а также редкоземельных элементов обе характеристики как бы совмещались: близость свойств сочеталась с близостью величин атомных весов (семейства). В итоге складывались классификационные понятия «группа», «подгруппа», «период», «ряд» и «семейство».

Исследование характера изменения свойств элементов по горизонтали привело Менделеева к открытию двоякого характера скачков при последовательном переходе от одного элемента к другому, смежному с ним по периодической системе. При одном и том же незначительном изменении атомного веса на 2—3 атомные единицы (в среднем) происходит либо довольно резкое изменение химических и прочих свойств у элементов (например, при переходе от Na к Mg, от Mg к Al, от Al к Si и т. д.), либо довольно постепенное изменение этих свойств (например, при переходе от Fe к Co, от Co к Ni, а также от Mn к Fe и от Ni к Cu и т. д.). Другими словами, резкие скачки наблюдаются по концам периодов и особенно при переходе от одного периода к другому, а внутри периодов, особенно в середине больших периодов, совершаются скачки в форме более постепенного перехода от одного качества элементов (металлов) к другому (неметаллам). В еще большей степени постепенность такого перехода обнаруживается у редкоземельных элементов.

Наличие двух основных направлений в короткой таблице позволило Менделееву ввести «координатное» обозначение места элемента в системе, причем номер групп служил абсциссой, а номер ряда — ординатой (в соответствии с декартовой системой координат). Нередко Менделеев вместо места элементов в системе указывает только его координаты, а иногда даже самый элемент характеризует одними его координатами. Например, цинк обозначается как элемент II—5: эти две цифры сразу указывают на множество свойств данного элемента: его валентность, способность давать ме-

таллоорганические соединения и другие. Таким образом, координаты места в системе могут служить указанием на определяющие признаки элемента как в качественном, так и в количественном отношениях.

Кроме двух рассмотренных основных направлений, Менделеев исследовал еще третье, дополнительное — диагональное, определяя в этом направлении разности атомных весов и близость химических свойств у элементов, расположенных в таблице по диагонали, например у Be и Al, у Li и Mg и т. д.

Таковы были те принципы, на которых Менделеев строил свою периодическую систему элементов.

(«Периодический закон Д. И. Менделеева и мировая наука» в кн.: Д. И. Менделеев. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958.)

Д. И. Менделеев

СООТНОШЕНИЕ СВОЙСТВ С АТОМНЫМ ВЕСОМ ЭЛЕМЕНТОВ

...Первая проба, сделанная в этом отношении, была следующая: я отобрал тела с наименьшим атомным весом и расположил их по порядку величины их атомного веса. При этом оказалось, что существует как бы период свойств простых тел, и даже по атомности элементы следуют друг за другом в порядке арифметической последовательности величины их пая:

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19
Na = 23	Mg = 24	Al = 27,4	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5
K = 39	Ca = 40	—	Ti = 50	V = 51	—	—

В разрядке элементов, имеющих пай более 100, встречаем совершенно аналогический непрерывный ряд:

Ag = 108; Cd = 112; Ur = 116; Sn = 118; Sb = 122;

Te = 128; I = 127

Оказывается, что Li, Na, K, Ag так же относятся друг к другу, как C, Si, Ti, Sn или N, P, V, Sb и т. д. Родилось тотчас предположение: не выражаются ли свойства элементов в их атомном весе, нельзя ли на нем основать систему? Далее приведен опыт такой системы.

В предлагаемой системе основою для определения места элемента служит атомный вес, ему свойственный. Сопоставление известных поныне групп простых тел по весу их атома приводит к тому

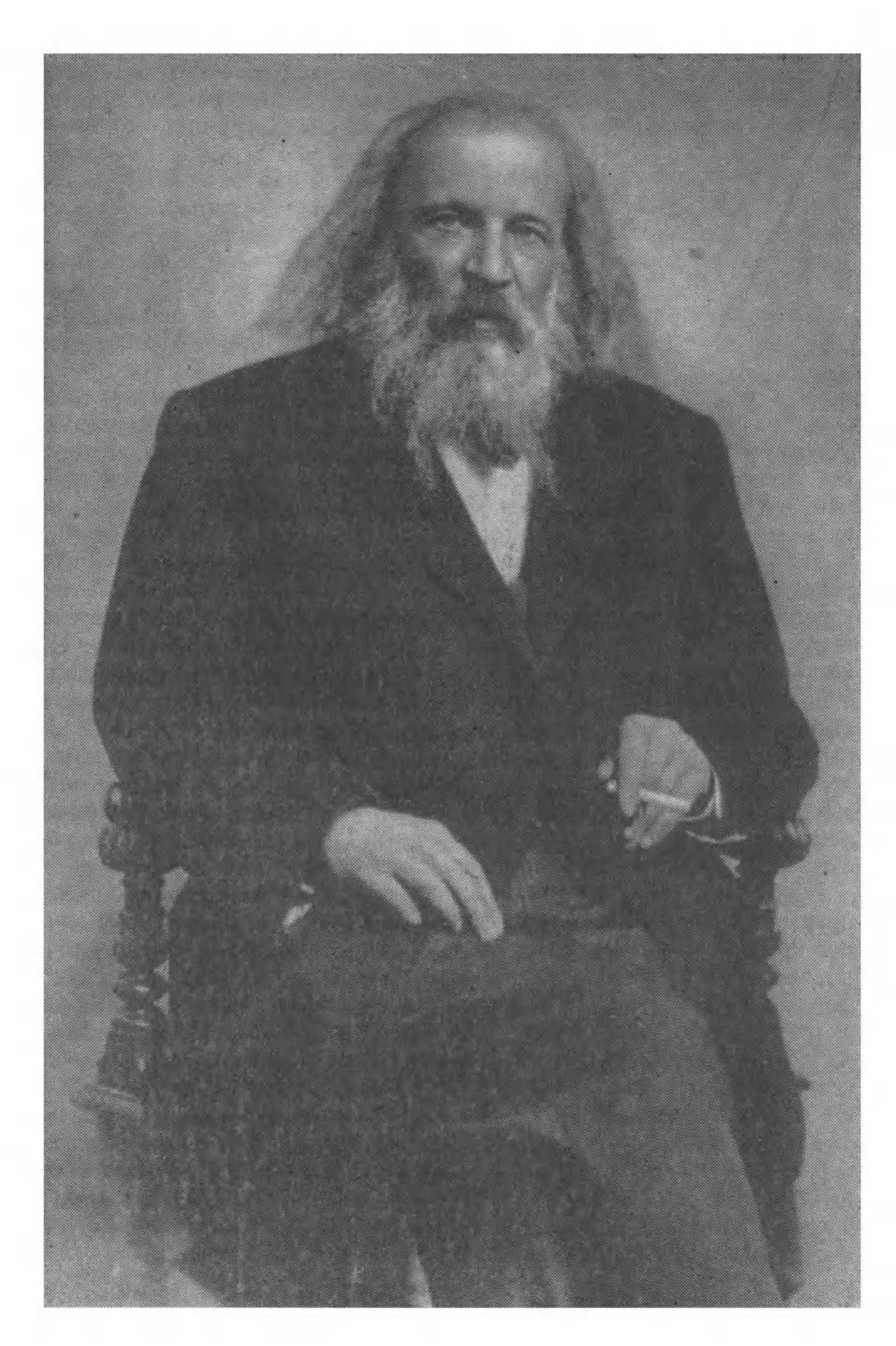
заключению, что способ распределения элементов по атомному их весу не противоречит естественному сходству, существующему между элементами, а, напротив того, прямо на них указывает. Для этого достаточно сопоставить следующие шесть групп:

	Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127
O = 16	S = 16	Se = 79,4	Te = 128
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
C = 12	Si = 28	—	Sn = 118

Эти шесть групп ясно показывают, что между естественными свойствами элементов и величиною их атомного веса существует некоторое точное отношение. Не должно, однако, думать, что такое отношение составляет подобие гомологии по той простой причине, что для элементов, паи которых с точностью определены, не существует настоящей гомологической разности. Хотя паи натрия и калия, фтора и хлора, кислорода и серы, углерода и кремния различаются на 16, но паи азота и фосфора отличаются на 17, а что гораздо важнее — разность между кальцием и стронцием, калием и рубидием, хлором и бромом и т. д. неодинакова, и изменение ее, во-первых, представляет некоторую правильность и, во-вторых, гораздо больше той разности, какую можно приписать неточности определений. В вышеуказанных сопоставлениях бросается в глаза строгая последовательность в изменении атомных весов в горизонтальных рядах и вертикальных столбцах. Только пай теллура оказывается выходящим из ряда, но легко может быть, что он определен неточно, и если мы примем вместо 128 для него атомный вес 126—124, то система будет совершенно точною.

Притом группа фтора представляет элементы, соединяющиеся преимущественно с одним паем водорода, группа кислорода с двумя, азота с тремя или углерода с четырьмя паями водорода и хлора, так что и в этом отношении естественность распределения групп в определенном порядке не нарушается числами, выражающими их атомный вес, а, напротив того, как бы предугадывается. В первом же сопоставлении мы имеем семь столбцов (может быть, наиболее естественных), из которых литий и фтор одноатомны и представляют наибольшее удаление по электрохимическому порядку, бериллий и кислород, следующие за ним, двухатомны, за ними следуют бор и азот — трехатомные, а в средине помещается четырехатомный углерод. Глядя на удаление Na и Cl, Ag и I и т. п., видим, что числовое сличение элементов отвечает до некоторой степени и атомности, и понятиям о сродстве.

(Из сообщения, сделанного от имени Д. И. Менделеева Н. А. Меншуткиным Русскому химическому обществу 6 марта 1869.)



Д. И. Менделеев (1834—1907).

Д. И. Менделеев

ПРЕДСКАЗАНИЕ СВОЙСТВ НЕИЗВЕСТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Разница в величине атомных весов соседних элементов представляет последовательную изменяемость, в которой можно проследить периодичность; это дает возможность теоретически исправить атомные веса тех элементов, которые определены с малою точностью в настоящее время. Эти и некоторые другие выводы, основанные на предлагаемой здесь системе элементов, составят предмет других моих сообщений, а теперь я желаю, для дальнейшего уяснения дела, высказать некоторые заключения относительно свойств как химических, так и физических тех элементов, которых недостает еще в системе и которые еще не открыты, но которых открытие весьма вероятно. Я думаю, что мы не имели до сих пор никакой возможности предвидеть отсутствие тех или других элементов потому именно, что не имели никакой строгой для них системы, а тем более не имели поводов предсказывать свойства таких элементов. Составлявшиеся системы ограничивались одним приведением в некоторый порядок известных или открытых элементов. С указанием периодической и атомологической зависимости между весом атома и свойствами всех элементов оказывается возможным не только указать на отсутствие некоторых из них, но даже определить и с большею уверенностью и положительностью свойства этих, еще ныне неизвестных, элементов; можно указать их атомный вес, плотность в свободном состоянии или в форме соединения, кислотность или основность степеней окисления, способность к раскислению и образованию двойных солей, обозначить при этом свойства металлоорганических и хлористых соединений данного элемента, даже есть возможность описать и свойства некоторых соединений этих неизвестных элементов с гораздо большими подробностями. Решаюсь сделать это ради того, чтобы хотя со временем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых мною тел, иметь возможность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости тех предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы. Лично для меня эти предположения окончательно подкрепились с тех пор, как для индия оправдались те предположения, которые основаны были на периодической законности, лежащей в основании всего этого исследования.

В ряду наиболее обыкновенных элементов яснее всего поражает недостаток большого числа аналогов бора и алюминия, т. е. элементов, относящихся к III группе, а именно, несомненно, что недостает элемента из этой группы, следующего тотчас за алюминием и долженствующего находиться в четном, а именно, во втором ряду вслед за калием и кальцием. Так как атомный вес этих последних близок к 40 и так как затем в этом ряду следует элемент из IV группы, титан — Ti = 50, то атомный вес этого недостающего элемен-

та должен быть близок к 44. Так как этот элемент принадлежит к четному ряду, то он должен представлять более основные свойства, чем низшие элементы III группы, т. е. чем бор и алюминий, т. е. его окись R_2O_3 должна быть основанием более энергическим, чему доказательством служит уже и то, что и окись титана TiO_2 обладает свойствами весьма слабой кислоты и даже представляет уже многие признаки ясных оснований. Но основные свойства окиси этого металла должны быть еще слабы, подобно тому, как слабы основные свойства окиси титана; сравнительно же с глиноземом эта окись должна представлять более резкий основной характер, а поэтому, вероятно, она не будет образовывать прочного, водою не разлагаемого, соединения со щелочами, а с кислотами будет образовывать постоянные соли; во всяком случае, аммиак ее растворять конечно, не будет, но может быть, гидрат и будет растворим слабо в едком кали, хотя это последнее и представляется еще сомнительным потому именно, что этот элемент относится к четному ряду и к группе элементов, окиси которых содержат небольшое количество кислорода. Элемент этот предлагаю предварительно назвать экабором, производя это название от того, что он следует за бором, как первый элемент четных групп, слог «эка» производится от санскритского слова, обозначающего один Eb = 45. Экабор в отдельности должен представлять металл, имеющий объем атома[1] около 15, потому что в ряду элементов второго ряда, как и во всех четных рядах, объем атома быстро уменьшается при переходе от первых групп к следующим. Действительно, объем калия близок к 50, кальция к 65, а объем титана и ванадия — к 9, хрома, молибдена и железа — к 7; при этом удельный вес этого металла должен быть близок к 3,0, так как вес его атома = 45.

Этот металл будет не летуч, потому что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме 1) не летучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду, во всяком случае, он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором повышении температуры разложит, подобно тому как это производят и многие в этом краю помещенные металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах. Хлористое соединение его $EbCl_3$ (может быть Eb_2Cl_6) должно представлять вещество летучее, но солеобразное, так как отвечает основному окислу. Вода будет на него действовать подобно тому, как она действует и на хлористые соединения кальция и магния, т. е. хлористый экабор образует тело гигроскопическое и с водою, могущее выделять хлороводород, но не обладающее хлорангидридным характером. Так как объем хлористого кальция — 49, а хлористого титана — 109, то объем хлористого экабора должен быть близок к 78, а потому удельный вес его, вероятно, будет бли-

[1] Под объемом атома Д. И. Менделеев полагает объем, который занимает 1 *г-атом*. Объем грамм-атома можно найти при делении атомной массы элемента на его плотность (объяснение. — *Сост.*).

зок к 2,0. Окись экабора Eb_2O_3 должна быть веществом нелетучим, вероятно, и неплавким, в воде нерастворимым, потому что даже и окись кальция в воде весьма мало растворима, а в кислотах, однако, растворима. Удельный объем ее должен быть близок к 39, потому что в этом ряду: окись калия имеет объем 35, объем $CaO = 18$, $TiO_2 = 20$, $CrO_3 = 36$, т. е. при содержании одного атома кислорода объемы сперва быстро уменьшаются, а потом слабо возрастают, а именно следующим образом: для калия — 35, для кальция — 18, для титана — 10, для хрома — 12, а потому объем для окиси экабора должен быть близок к 13, следовательно, формула Eb_2O_3 должна отвечать объему около 39, а потому окись экабора будет представлять в безводном состоянии удельный вес, близкий к 35.

Металлоорганических соединений экабор, конечно, не образует точно так, как ни один из элементов четных рядов. Судя по известным ныне данным, для элементов, сопровождающих церий, ни один из них не подходит к тому месту, которое принадлежит экабору, так что этот металл, наверное, не из числа спутников церия, известных ныне. Этого нельзя сказать об остальных элементах III группы четных рядов, потому что их эквиваленты подходят отчасти к тем, какими должны обладать следующие неизвестные члены этой группы. В этой группе недостает из третьего ряда элемента, следующего за цинком, а потому долженствующего обладать атомным весом, близким к 68.

Этот элемент мы назовем экаалюминием $El = 68$, потому что он следует тотчас за алюминием в третьей группе. В отличие от экабора, он должен обладать способностью давать металлоорганическое соединение и, занимая положение, среднее между алюминием и индием, он должен иметь свойства, близкие к этим двум элементам; квасцы, конечно, он образует. Его водная окись будет растворяться в едком кали, соли его будут постояннее, чем соли алюминия; так и хлористый экаалюминий должен обладать большим постоянством, чем сам $AlCl_3$. Объем его атома, судя по соображениям того же рода, какие приложены при определении свойства экабора, должен быть близок к 11,5, т. е. удельный вес его в металлическом состоянии будет близок к 6,0. Свойства этого металла во всех отношениях должны представлять переход от свойств алюминия к свойствам индия, и очень вероятно, что этот металл будет обладать большей летучестью, чем алюминий, а потому можно надеяться, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому, как открыты следующие за ним индий и талий, хотя он будет, конечно, менее летуч, чем оба эти элемента, а потому и нельзя ждать для него столь резких спектральных явлений, какие привели к открытию этих последних.

Но мне кажется наиболее интересным из несомненно недостающих металлов будет тот, который принадлежит к IV группе аналогов углерода, именно к третьему ряду. Это будет металл, следующий тотчас за кремнием, и потому назовем его экасилицием. Экасилиций должен обладать атомным весом около $Es = 72$, потому

что за ним следует в этом ряду мышьяк. По свойствам своим экасилиций должен обладать качествами, средними между кремнием и оловом, точно так, как и экаалюминий должен обладать свойствами, средними между алюминием и индием. Экасилиций (довольно легко восстанавливаемый из EsO_2 и K_2EsF_6) должен иметь объем около 13, потому что объем кремния — 11, а объем олова — 16. Того же самого результата достигаем, если пойдем в ряду третьем и перейдем от цинка, объем которого равен 9, к экаалюминию, экакремнию и мышьяку, объем которого = 14, а потом перейдем к Se = 18 и Br = 27. В этом как и в следующих нечетных рядах, объем последовательно увеличивается, начиная с меди до брома, следовательно, свободный экасилиций должен иметь удельный вес около = 5,5. Остальные его свойства будут настолько напоминать свойства кремния и мышьяка, насколько свойства самого мышьяка напоминают свойства фосфора и селена, т. е. это будет во всяком случае плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться и окисляться, с трудом разлагающий водяные пары, не действующий почти на кислоты, т. е. не выделяющий из них водорода и образующий очень мало постоянные соли. Щелочи, конечно, будут оказывать на него действие, подобно тому, которое оказывают они на цинк и мышьяк. Окись экасилиция EsO_2 должна обладать удельным объемом, близким к 22, потому что этот объем свойствен и окиси кремния, и окиси олова и потому, что такой же объем получается, соображая свойства других окисей элементов, относящихся к третьему ряду, а потому удельный вес окиси этого металла должен быть близок к 4,7. Что касается до основных свойств этой окиси EsO_2, то они должны быть весьма малы: в кремнеземе их почти не существует, а в окиси олова они также слабо развиты, а потому ближе всего в этой окиси должно ожидать свойств титановой кислоты...

Мне кажется наиболее вероятным найти экасилиций в соединениях титана и циркония, хотя обработка минералов, содержащих эти элементы, представляет по нерезкости окисленных форм титана и циркония много важных практических затруднений...

Приведенные выше указания на свойства ожидаемых элементов, конечно, никому не покажутся лишенными твердых оснований, и было бы немаловажным приобретением для теоретической стороны предмета, если бы хотя один из ожидаемых элементов был с положительностью открыт и свойства его оказались бы такими, какими можно представить их себе при сравнениях, основанных на естественной системе, в которую должно расположить элементы по величине их атомного веса.

Приложение начала периодичности к отысканию неоткрытых элементов и к определению их свойств, по моему мнению, составляет наиболее резкую форму для суждения о практической применимости к научной разработке химических данных тех выводов, которые основаны на естественной системе элементов и на совокупности сведений, которые мы имеем об известных уже элементах. Не увлекаясь представляющимися с первого раза достоинствами подоб-

ной системы, должно будет, однако, признать окончательно ее справедливость по крайней мере тогда, когда выведенные на основании ее свойства неизвестных еще элементов оправдаются действительным их открытием, потому что нужно же сознаться, что до сих пор химия не обладала средством предугадывать существование новых простых тел, и если их открывали, то только путем непосредственного наблюдения. Думаю, что применение предложенной системы элементов к сличению как их самих, так и соединений, образуемых ими, представляет уже в настоящее время такие выгоды, каких не давала ни одна из точек зрения, до сих пор применяемых в химии. Но для окончательной убедительности в справедливости заключений, основанных на применении этой системы, необходимы еще и некоторые новые подкрепления, в особенности более точные исследования атомных весов некоторых элементов и определение физических свойств некоторых их соединений.

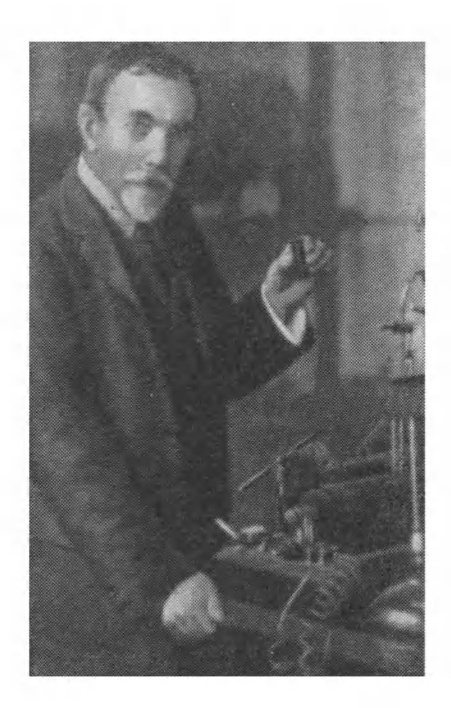
(«Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов». Журнал русского физико-химического общества, 1871.)

Л. П. Петров

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ОТКРЫТИЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Открытие и исследование инертных газов является одним из наиболее ярких эпизодов в истории науки. Оно не только позволило завершить изучение состава атмосферы, но оказало значительное влияние на развитие многих областей современной физики и химии и привело к фундаментальным работам в области теории строения атома, кинетической теории газа, спектрального анализа. Важнейшим результатом открытия благородных газов следует считать укрепление периодической системы химических элементов.

Инертные газы были открыты в конце прошлого столетия, однако их историю следует датировать с 1785 г., когда английский химик Г. Кавендиш высказал некоторые сомнения в однородности «флогистированной части воздуха», т. е. азота. В своем эксперименте по синтезу азотной кислоты он пропускал электрическую искру через смесь атмосферного воздуха с кислородом в присутствии едкого кали. При этом происходил синтез двуокиси азота, которая поглощалась едким кали с образованием нитрата калия. Г. Кавендиш обратил внимание, что после поглощения избыточного кислорода всегда остается незначительный остаток воздуха, составляющий не более $^1/_{120}$ части исходного объема азота. Но наблюдение Г. Кавендиша осталось незамеченным и после классических работ химиков XVIII в. Дж. Блэка, Дж. Пристли, К. Шееле и А. Ла-



Вильям Рамзай (1852—1916).

вуазье, приведших к открытию кислорода, азота и углекислого газа, считалось, что состав атмосферного воздуха уже полностью изучен.

Только через 110 лет, в результате опытов английских ученых: физика Д. Релея, химиков В. Рамзая и М. Траверса — было установлено, что атмосферный воздух содержит пять новых газовых компонентов: аргон, неон, гелий, криптон и ксенон, получивших затем общее название инертных элементов. Одновременно стало ясно, что впервые инертные газы были получены Г. Кавендишем. Ведь именно они составили ту небольшую часть воздуха, которая оставалась после практически полного поглощения кислорода и азота.

В сентябре 1892 г. выдающийся английский физик лорд Релей заметил разницу в значении плотностей азота, выделенного из воздуха, и азота, полученного при пропускании смеси воздуха и аммиака над раскаленной медной проволокой. «Я озадачен недавними результатами, — писал ученый, — и буду весьма признателен, если читатели предложат объяснение этого несоответствия. Используя два разных метода, я получил совершенно различные значения. Разница составляет около $^1/_{1000}$ части и сама по себе невелика, но выходит за пределы ошибок эксперимента и может быть приписана некоторым отклонениям в характере газа»[1]. В 1894 г. Д. Релей объяснял это явление существованием в воздухе неизвестного газа с большей, чем у азота, плотностью.

Проблема азота увлекла другого английского исследователя профессора Вильяма Рамзая, который в результате изучения периодической системы элементов пришел к выводу, что в конце первого ряда таблицы имеются свободные места для газовых элементов. Новые элементы, по мнению В. Рамзая, должны иметь плотность около 20 и их примесь могла бы легко объяснить более высокое значение плотности атмосферного азота. Начиная с апреля 1894 г. В. Рамзай проводит экспериментальную работу по изучению ука-

[1] Цит. по кн.: Ю. И Соловьев, Л. П. Петров. Вильям Рамзай. М., «Наука», 1971, стр 88.

занных Д. Релеем аномалий в значении плотностей азота. Занимаясь ранее опытами по исследованию взаимодействия азота и водорода в присутствии нагретых металлов, В. Рамзай обнаружил, что раскаленные докрасна стружки магния легко поглощают азот.

Основываясь на этом наблюдении, он предположил, что если удастся осуществить полное поглощение азота из замкнутого пространства, то при этом возможно надеяться на изолирование инертного газа, вероятно, являющегося примесью азота. В соответствии с этой идеей В. Рамзай поставил опыты, в процессе которых атмосферный азот многократно пропускал через трубку, наполненную раскаленным магнием[1]. Дополнительное поглощение азота достигалось применением уже знакомого нам метода Г. Кавендиша — пропускание искрового электрического разряда через смесь остаточного газа с кислородом[2]. Как и предполагал В. Рамзай, в результате был изолирован газ, который оказался в 20 раз тяжелее водорода. Спектральный анализ выявил группу красных и зеленых линий, которые, очевидно, не принадлежали спектру какого-либо из известных элементов.

В августе 1894 г. В. Рамзай и Д. Релей представили Британской ассоциации сообщение о том, что тщательно очищенный от всех других известных компонентов воздуха азот содержит до 1% неизвестного ранее газа и что наиболее характерным свойством нового компонента воздуха является его инертность. Все попытки заставить новый газ взаимодействовать с другими, даже наиболее реакционноспособными веществами, оказались безрезультатными. Поэтому решили присвоить новому элементу название «аргон», т. е. недеятельный (от древнегреческих слов αρνου от ρνου — работа, α — нет). «Вследствие его недеятельности, — указывает В. Рамзай, — мы дали ему название аргон; в самом деле, он не вступает в соединение ни с одним элементом. Как полагал Муассан, на аргон не действует даже фтор»[3].

Необычные свойства аргона вызвали оживленные дискуссии. Научная печать была переполнена многочисленными догадками, предположениями относительно происхождения нового газа, его свойств и положения в периодической системе элементов. В выступлениях известных ученых открытие В. Рамзая и Д. Релея даже подвергалось сомнению. Трудно было поверить, что в состав атмосферного воздуха входит неизвестный ранее компонент, обладающий к тому же уникальным свойством полной химической бездеятельности.

Яркие воспоминания, характеризующие обстановку этого времени, были оставлены У. Тильденом, современником В. Рамзая: «Многочисленные любители физики принялись высказывать все-

---

[1] Магний с азотом образуют нитрид магния.

[2] При пропускании электрической искры через воздух азот соединяется с кислородом.

[3] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, Л. П. Петров. Вильям Рамзай. М., «Наука», 1971, стр. 105.

возможные экстравагантные гипотезы относительно роли аргона в природе. Даже молодые студенты заразились эпидемией, и ответы на экзаменационные вопросы показали, что кислород как составная часть нашего воздуха был почти забыт. Каждый старался изложить экзаменатору все, что знает об аргоне»[1].

В 1868 г. при изучении спектральных линий солнечных протуберанцев французский астроном П. Жансен и английский астрофизик Н. Локьер обнаружили яркие желтые линии, которые не совпадали с линиями уже известных на Земле элементов. Н. Локьер поэтому предположил, что в атмосфере Солнца присутствует неизвестный на Земле «солнечный» элемент—гелий (от греческого ηλιος—солнце).

На протяжении последующей четверти века после открытия гелия его считали гипотетическим элементом, существование которого связывали только с солнцем. Сам Н. Локьер был склонен думать, что гелий — это составная часть всех химических элементов, т. е. первичная материя».

В феврале 1895 г. В. Рамзаю стали известны работы американского химика В. Гиллебранда, который нашел, что некоторые минералы, содержащие редкие элементы, например уран и торий, при нагревании или обработке кислотами выделяют какой-то инертный газ, который был принят им за азот.

В этот период В. Рамзай занимался поиском возможных соединений аргона и поэтому заинтересовался сообщением В. Гиллебранда и решил поставить опыты с приобретенным им минералом клевеитом. При этом В. Рамзай считал, что если аргон вступает в какие-либо реакции, то наиболее вероятно образование его соединений с редкими элементами. Приступив к опытам, он обнаружил, что при обработке минерала горячей серной кислотой выделяется газ, который в соответствии с наблюдениями В. Гиллебранда напоминает азот. Однако первый же спектральный анализ принес неожиданные результаты: в спектре этого газа выделялась яркая желтая линия, которую не давали ни азот, ни аргон. Анализ спектра подтвердил, что яркая линия принадлежит элементу, ранее открытому на солнце — гелию. Подобно аргону, гелий также оказался химически инертным газом.

Независимо от В. Рамзая гелий в 1895 г. был обнаружен в минерале клевеите шведским химиком П. Клеве (1840—1905). Таким образом, говоря о гелии, можно провести интересную историческую аналогию. Этот элемент был обнаружен на Солнце почти одновременно двумя учеными — П. Жансеном и Н. Локьером. Его открытие на Земле было снова сделано двумя учеными, работающими независимо друг от друга.

После открытия аргона и гелия В. Рамзай приходит к выводу, что должен существовать еще один неоткрытый элемент, обладающий

---

[1] Цит по кн.: Ю. И. Соловьев, Л. П. Петров. Вильям Рамзай. М., «Наука», 1971, стр. 105.

такой же химической инертностью и атомной массой, равной 20. Это предположение ученый высказал в своем знаменитом выступлении на съезде Британской ассоциации в Канаде (август 1897).

На первоначальном этапе были предприняты попытки найти новый газ в минералах, метеоритах и природных водах. При этом В. Рамзай изучил практически все доступные в то время минералы. Кроме того, он исследовал газы из различных минеральных источников Англии, Шотландии и Исландии. Предпринятые усилия, однако, оказались безрезультатными. Каких-либо следов «неоткрытого газа» обнаружить не удавалось.

В начале 1898 г. В. Рамзай со своим учеником М. Траверсом вновь обратился к составу атмосферы и прежде всего решил тщательно изучить различные фракции, образующиеся при испарении жидкого воздуха, техника получения которого к тому времени была достаточно освоена. В ходе эксперимента исследователи отобрали наиболее тяжелую фракцию жидкого воздуха, спектральный анализ которой выявил яркие зеленовато-желтые линии. В тот же вечер, вспоминал В. Рамзай, они определили плотность газа. Она на 2 единицы превышала плотность аргона и была равна, следовательно, 22; ученые назвали этот газ криптоном, т. е. скрытым.

Судя по воспоминаниям М. Траверса, открытие криптона оказалось для В. Рамзая неожиданностью: ...будучи убежденным в существовании неоткрытого газа с атомной массой 20 В. Рамзай, однако, забыл, что его следует искать только в наиболее легких фракциях.

Как и можно было ожидать, «неоткрытый газ» был в конце концов обнаружен В. Рамзаем и М. Траверсом в наиболее летучей фракции жидкого азота. Им оказался неон, который получил свое название при следующих необычных обстоятельствах, рассказанных позже самим В. Рамзаем: «Трубка светилась ярко-красным светом, зависящим от большого числа красных линий. Когда мы в первый раз рассматривали этот спектр, при этом находился мой двенадцатилетний сын Вилли. «Отец, — сказал он, — как называется этот красный газ?». «Это еще не решено», — ответил я. «Что он новый?» — полюбопытствовал он. «Новооткрытый», — возразил я. «Почему бы в таком случае не назвать его novum, отец?». «Это не идет, потому что novum не греческое слово, — ответил я, — но мы назовем его неоном, это по-гречески значит новый»[1].

В. Рамзай далее вспоминает: «Плотность этого газа по водороду была равна 10 или скорее — 9, так как он еще не был чист... Он был очищен путем замораживания в машине, сконструированной Траверсом при содействии моего механика Гольдинга. Его плотность по водороду тогда была такой именно, которую мы ожидали, т. е. 10, а его атомный вес, следовательно, был равен 20»[2].

---

[1] M. W. Travers. A Life of Sir William Ramsay. London, 1956, p. 174.

[2] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, Л. П. Петров. Вильям Рамзай. М., «Наука», 1971, стр. 128.

В июле 1898 г. при фракционировании жидкого воздуха В. Рамзай и М. Траверс обнаружили еще один из инертных газов. Спектральный анализ самой тяжелой фракции показал серию голубых линий, которые, как оказалось, принадлежат новому газу. По предложению В. Рамзая, этот газ был назван ксеноном или незнакомцем.

Открытие аргона и его аналогов явилось для периодического закона трудным испытанием. Прежде всего возник естественный вопрос о расположении новых элементов в периодической системе, в которой как это казалось, свободных мест уже не оставалось. Положение осложнялось еще и тем, что инертные газы обладали неожиданными и непредвиденными свойствами: нулевая валентность, одноатомность молекул, химическая бездеятельность. Некоторые ученые поэтому пришли к выводу, что к аргону и другим новооткрытым газам периодический закон неприменим, поскольку основой построения системы они считали способность элементов к образованию соединений. Другие исследователи полагали, что периодическая система не может вместить в себя новооткрытые элементы.

В одном из изданий своего фундаментального труда «Основы химии» Д. И. Менделеев отмечал, что «при установлении периодической системы (1869) не только не были известны аргон и его аналоги, неспособные к каким-либо обычным формам соединений, но и не было повода подозревать возможность существования подобных элементов. Ныне, когда известна целая их группа: He, Ne, Ar, Kr и Xe — и когда стало очевидным, что у них столь же много общего, как в группе щелочных металлов или у галоидов, надо было признать, что они так же между собой близки, как эти последние. Это было своего рода испытанием теоретической стороны периодического закона.

Эти элементы по величине их атомных весов заняли точное место между галоидными и щелочными металлами, как показал В. Рамзай в 1900 г. Из этих элементов необходимо образовать свою особую нулевую группу, которую прежде всего в 1900 г. признал Эррера в Бельгии. Считаю здесь полезным присовокупить, что прямо, судя по неспособности к соединениям элементов I группы и по духу периодической системы, ждал для них меньшего атомного веса, чем для щелочных металлов. Это так и оказалось, а если так, то это обстоятельство, с одной стороны, служит подтверждением правильности периодических начал, а с другой стороны, ясно показывает отношение аналогов к другим, ранее известным элементам»[1].

Сам В. Рамзай первоначально расположил открытые им элементы в VIII группе и обнаружил одно свободное место между гелием (He = 4) и аргоном (Ar = 40), а также несколько свободных мест ниже аргона.

---

[1] Д. И. Менделеев. Соч., т. 24. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 147.

Значительно позже инертные элементы составили самостоятельную группу периодической системы.

Таким образом, серьезные трудности, возникшие на пути периодического закона, превратились в его триумф.

Д. И. Менделеев считал В. Рамзая одним из «укрепителей» периодического закона, «поскольку он открыл He, Ne, Ar, Kr и Xe, определил их атомные веса и эти числа вполне подходят к требованиям периодической системы элементов»[1].

Г. В. Быков

ОТКРЫТИЕ ЭЛЕКТРОНА

Во многих научных монографиях, учебниках, популярных брошюрах, статьях и др. можно прочитать, что электрон был открыт в 1897 г. английским физиком Джозефом Джоном Томсоном (1856—1940). Так думал и я — автор этого небольшого очерка. Несколько лет назад меня заинтересовал вопрос о происхождении электронных представлений в химии. Нетрудно было найти большую статью немецких химиков Р. Абегга и Г. Бодлендера, в которой впервые электронные представления применены к объяснению природы валентности и сродства атомов друг к другу. Их статья была опубликована на немецком языке в 1899 г., а в следующем году переведена на русский язык. Авторы этой статьи ссылаются, как на первоисточник своих взглядов на «гипотезу электрических атомов В. Нернста»[2]. Вальтер Нернст (1864—1941) — крупнейший немецкий физико - химик конца XIX и начала XX в. — действительно в 1898 г. во втором издании своей книги «Теоретическая химия» уже вводит электронные представления для объяснения образования ионов, а еще раньше, в мае 1897 г., В. Нерст в небольшой статье журнала «Доклады немецкого химического общества» говорит об электрических зарядах и связывает существование их с «физической проблемой электропроводности, физико-химической проблемой электрических валентных зарядов и химической загадкой большого различия между металлами и металлоидами»[3]. И самое удивительное, в этой статье упоминается не Дж. Томсон, а немецкий физик (точнее, геофизик) Эмиль Вихерт (1861—1928), как исследователь, экспериментально доказавший существование этих зарядов.

Какая неожиданность! Источник, откуда начинаются электронные представления в химии, обнаружен, но привычная картина от-

[1] Д. И. Менделеев. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 324.

[2] Р. Абегг и Г. Бодлендер. Журн. Русск. физ.-хим. об-ва. Часть хим., т. 32, отд. 2, 1900, стр. 132.

[3] W. Nernst. Berichte der Deutsch. Chem. Gesell., 1897, 30. Jg., S. 1563.

крытия электрона затуманилась. Как будто бы в постановке знакомой пьесы вдруг появился на сцене новый персонаж.

Конечно, в первую очередь, еще не беря в руки работ Томсона, я принялся за розыски работы Э. Вихерта, на которую ссылается В. Нернст. И вот в одной богатой старинными изданиями и известной только специалистам московской библиотеке, я нахожу нужный мне журнал со статьей Э. Вихерта. Это «Записки физико-экономического общества» в Кенигсберге, в Пруссии» за 1897 г. Том этот до меня еще не был никем разрезан, настолько он мало кого-либо интересовал. И вот что я прочел у Э. Вихерта...

Однако прежде несколько слов о том, как возникла сама идея экспериментального доказательства существования материальной частицы, несущей электрический заряд. Ведь исследование Э. Вихерта — это, во-первых, продолжение работ других ученых и только, во-вторых, его собственный вклад в науку.

Еще в середине XVIII в. Бенджамин Франклин, знаменитый американский ученый и политический деятель, изобретатель громоотвода, высказал предположение, что «электрическая субстанция» состоит из очень мелких частиц и поэтому способна проникать сквозь металлы. Из законов электролиза, открытых М. Фарадеем в 1834 г., следует вывод о кратном отношении зарядов ионов, которое можно объяснить существованием «молекул электричества». Такое объяснение и было предложено английским физиком Дж. Максвеллом в 1873 г. На следующий год ирландский физик Д. Стоуни попытался рассчитать величину элементарного заряда электричества. Он считал, что искомый заряд равен отношению количества электричества, необходимого для выделения при электролизе определенного количества водорода, к соответствующему числу атомов водорода. Д. Стоуни получил величину $0{,}3 \cdot 10^{-10}$ вместо $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ абс. эл. стат. ед. заряда, как это принято теперь для заряда электрона. А самый термин «электрон» Д. Стоуни предложил в 1891 г. Свою работу по расчету элементарного заряда электричества он опубликовал в 1881 г., когда крупнейший немецкий физик того времени Герман Гельмгольц, исходя из законов электролиза, также пришел к выводу о существовании «квантов» положительного и отрицательного электричества.

Физикам предстояло найти пути для экспериментальной проверки предположения о существовании таких квантов электричества, а также для выяснения вопроса о том, обладают ли они массой или не обладают, как, например, световые корпускулы, согласно старой ньютоновской теории света. Такую проверку удалось осуществить при исследовании катодных лучей. Изучение электрического разряда в разреженных газах началось тотчас же после изобретения в 1855 г. ртутного вакуумного насоса, позволяющего получить хороший вакуум. Английский физик Уильям Крукс в 1879 г. обнаружил, что катодные лучи отклоняются в магнитном поле. Он ошибочно объяснил это тем, что молекулы остаточного газа, соприкасаясь с катодом, заряжаются отрицательно и оттал-

Табл. VII. Модель атома Хинтаро Нагаоки.

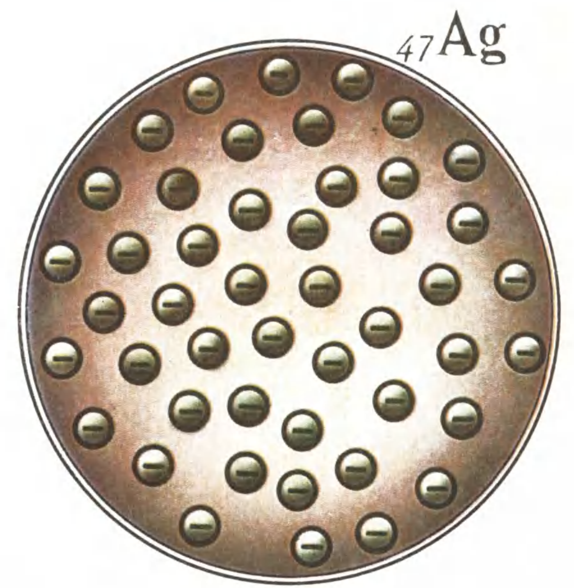


Табл. VIII. «Пудинг с изюмом» — атомная модель Кельвина.

Табл. IX. Обобщенная схема опыта Гейгера — Марсдена:

1 — α-частицы, отклоненные атомным ядром; 2 — ядро атома алюминия; 3 — электронное облако атома алюминия; 4 — поток α частиц от источника; 5 — радиоактивный источник RaC′ (изотоп полония 214); 6 — счетчики отклонения α-частиц

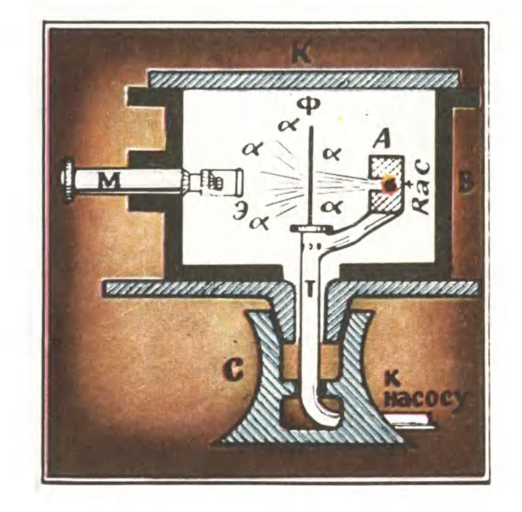


Табл. X. Экспериментальная установка Гейгера и Марсдена:
В — вакуумкамера, К — крышка камеры; М — микроскоп, Э — экран, покрытый сульфидом цинка; Ф — алюминиевая фольга; $\alpha\alpha\alpha$-поток α-частиц; А — свинцовая ампула с радиоактивным изотопом RaC′, Т — трубка для откачивания воздуха; С — станина.

киваются от него, образуя катодные лучи. Выдвигались и другие предположения, в том числе принятая большинством немецких физиков, работавших в этой области, волновая теория природы катодных лучей.

Однако в пользу предположения о материальной природе катодных лучей, к середине 90-х годов XIX в. появлялись новые доказательства. Экспериментаторов и теоретиков больше стал интересовать вопрос, что представляют собой материальные частицы катодных лучей: молекулы, атомы или что-нибудь от них отличное? К этому времени уже почти однозначно было показано, что катодные лучи различного происхождения представляют собой поток одинаковых отрицательно заряженных частиц. Массу их измерить непосредственно не представилось возможным, и поэтому, исследуя поведение катодных лучей в магнитном и электрическом полях в различных установках, физики пытались определить удельный заряд $\frac{e}{m}$ — отношение заряда катодной частицы к ее массе. Поскольку величина элементарного заряда электричества была уже вычислена Д. Стоуни, а за ним более точно и другими физиками (лишь в 1897 г. были поставлены специальные опыты по определению величины этого заряда), то из отношения $\frac{e}{m}$ можно было найти m — массу катодной частицы.

В январе 1897 г. Э. Вихерт сообщил о результатах своего исследования в этой области: «...мы должны задаться вопросом, какого рода эти электрические частицы, идет ли здесь речь об известных химических атомах или атомных группах, или же о телах иного рода. Целью моего экспериментального исследования было получение ответа на этот вопрос. Оно показало, что мы имеем дело не с атомами, известными из химии, потому что масса движущихся частиц оказалась в 2000—4000 раз меньше массы атома водорода, т. е. легчайшего из известных химических атомов»[1]. В сентябре 1897 г. Э. Вихерт уточнил, что масса исследованных им частиц в 1000—2000 раз меньше массы атома водорода.

Таким образом, Э. Вихерту принадлежит честь установления существования первой ставшей известной физикам и химикам элементарной частицы — электрона. Однако предубеждение против существования материальных частиц с массой меньше массы атома водорода было настолько велико и распространено, что Дж. Томсон и немецкий физик Вальтер Кауфман, получившие примерно такое же значение $\frac{e}{m}$ весной 1897 г., посчитали малое значение m в этом отношении невероятным. Дж. Томсон в своих воспоминаниях говорит, что он пришел к такому выводу «с большим нежеланием» и только после того, как эксперименты продолжали подтверждать

---

[1] E. Wiechert. Schriften phys.-ökon. Gesell. zu Königsberg, 1897, 38 Jg., Sitzungsber., S. 10.

значение $\frac{\bar{e}}{m}$ и не оставляли другой возможности для объяснения, кроме признания малой величины m. Правда Дж. Томсон сделал после этого очень много для развития электронных представлений в физике и химии: он предложил электронную модель атома, связал эту модель с периодической системой элементов, предложил электронный механизм образования химической связи, и т. д. И хотя его теоретические модели оказались затем неверными, они намечали правильный путь поисков, что впоследствии помогло дать ответы на вопрссы (долгое время мучавшие ученых); о строении атомов, природе валентности, причинах вступления атомов в химическое взаимодействие и о природе периодической зависимости элементов.

В противоположность Дж. Томсону Э. Вихерт не нашел поддержки в научной среде. Может быть, это объясняется тем, что почти все немецкие физики, за исключением самого Э. Вихерта, были сторонниками понимания природы катодных лучей как волнового процесса. Во всяком случае, по воспоминаниям крупного советского физика А. Ф. Иоффе, в Геттингене, куда Э. Вихерт в том же 1897 г. переехал из Кенигсберга, местные представители науки «третировали прекрасного ученого профессора геофизики Вихерта»[1].

История открытия электрона во многом поучительна. Она показывает, как в определенные моменты в истории науки к изучению какого-нибудь явления устремляются многие исследователи в разных странах, но это открытие делает тот, кто наиболее смело порывает с традиционными, принятыми подавляющим большинством ученых взглядами, превращающимися уже даже не в веру, а в суеверие. И вместе с тем видно, как имя первооткрывателя легко забывается, если он сам перестает работать в том же направлении.

А. Н. Кривомазов

КАК УВИДЕТЬ НЕВИДИМОЕ?

Идея атомного строения вещества уходит в глубь веков. Уже древнегреческие философы-материалисты Левкипп и Демокрит представляли себе Вселенную состоящей из бесконечного числа различных по форме твердых частиц — «атомов», находящихся в непрерывном вихревом движении. Долгое время нельзя было проверить правильность этих воззрений, хотя опыты по смешению жидкостей, газов, а также растворимости солей, казалось, доказывали атомную природу этих тел. Наконец, достижения химии и физики к середине XIX в. дали ученым необходимую экспериментальную основу для утверждения, что все вещества слагаются из молекул,

[1] А. Ф. Иоффе. Встречи с физиками. Мои воспоминания о зарубежных физиках. М., Физматгиз, 1962, стр. 34.

а те, в свою очередь, — из атомов. Оставалось только неясным: являются ли атомы просто твердыми микроскопическими шариками, или же они обладают сложной структурой. Ответить на этот вопрос — значило получить ключ к разгадке таких фундаментальных явлений природы, как периодичность химических свойств элементов, радиоактивность, спектр атома.

В 1889 г. великий русский химик Д. И. Менделеев так подытожил представления атомистов-современников: «Сводя, по возможности, в одно целое совокупность господствующих в современном естествознании понятий об атомистическом строении вещества, необходимо прежде всего указать на то, что ныне признается состав вещества не из Демокритовых, механически неделимых (а поэтому и не имеющих измерения) атомов, а из частиц или молекул, которые сами состоят из атомов, неделимых химически, т. е. целиком, без всякого рода изменений, переходящих при всевозможных, даже химических, изменениях из одних частиц в другие. Тела ли это определенной твердой формы, например шаровой или какой иной, вихревые ли это кольца, делимы ли они геометрически, динамические ли это системы или нет — в это не могут еще поныне проникать существующие индуктивные способы исследования, и все попытки, сюда направленные, доныне не дали никаких положительных выводов»[1].

Открытие электрона в 1897 г. послужило прямым доказательством в пользу сложного строения атома. А после того как были измерены масса и заряд электрона, ученые поняли, что электрон должен явиться важнейшей составной частью атома.

Знаменитый английский физик Дж. Томсон, с именем которого связывают открытие электрона и изотопии неона, в цикле научных статей (1897—1899) так формулировал свои соображения о строении атома: «Я представляю атом состоящим из большого числа микротел, которые я называю корпускулами; эти корпускулы равны между собой; масса корпускулы равна массе отрицательного иона в разреженном газе, т. е. приблизительно $3 \cdot 10^{-26}$ *г*. В обычном атоме это собрание корпускул образует электрически нейтральную систему. Поскольку отдельные корпускулы аналогичны отрицательным ионам, следовательно, когда они собираются в нейтральный атом, отрицательные заряды уравновешиваются чем-то, имеющим положительный заряд, равный сумме зарядов отрицательно заряженных корпускул»[2]. Далее Дж. Томсон предположил, что масса положительно заряженной внутриатомной частицы равна массе отрицательно заряженной корпускулы (т. е. электрона). Исходя из этой модели, Дж. Томсон подсчитал число электронов в атоме водорода — самого простого атома из всех существующих в природе. Полученное

---

[1] Д.И. Менделеев. Периодический закон. Основные статьи. М., Изд-во АН СССР («Классики науки»), 1958, стр. 567.

[2] Цит. по кн.: С. Глесстон Атом, атомное ядро, атомная энергия. М., Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 100.

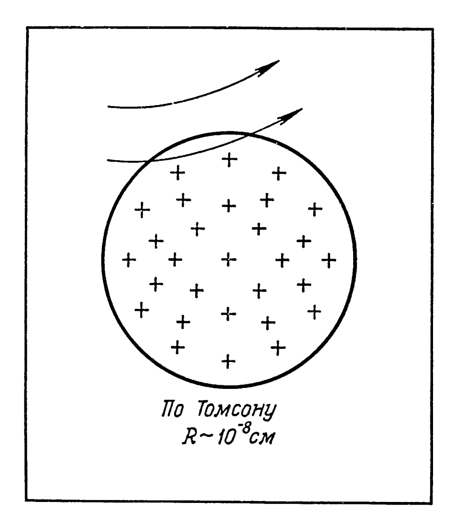


Рис. 50. Атомная модель Томсона.

число равнялось... 10^3. Продолжать свои вычисления для более сложных атомов ученый не смог: слишком уж громоздкими и трудными были расчеты.

В 1901 г. в статье «Представления о структуре молекул»[1] французский физик Жан Перрен предположил, что все атомы схожи с планетными системами. В атоме вокруг положительно заряженного ядра по орбитам с огромной скоростью обращаются электроны. Энергетический баланс системы «ядро—движущиеся электроны» описывается на основе закона Кулона и второго закона Ньютона. β-радиоактивность, считал Ж. Перрен, объясняется тем, что атомы радиоактивных элементов могут терять электроны, находящиеся далеко от притягивающего центра.

Казалось, это был веский аргумент в пользу модели Ж. Перрена. Однако ее не приняли всерьез. Во-первых, ее справедливость нельзя было подтвердить на опыте. А во-вторых... она противоречила законам классической физики: вращающиеся электроны рано или поздно должны были терять свою скорость и падать на ядро. Ж. Перрен лишь предчувствовал истину, но не более.

Год спустя на страницах толстых научных журналов появилась новая модель атома [2]. Ее создатель, выдающийся английский физик лорд. У. Кельвин (В. Томсон), мыслил себе атом в виде микрошара, равномерно заряженного по объему положительным электричеством. Такой атом можно сравнить с каплей положительно заряженной жидкости. В объеме атома равномерно рассеяны электроны. Современники прозвали эту модель «пудингом с изюмом». Действительно, У. Кельвин считал, что электроны должны жестко закрепляться в атоме. Движение в его модели отсутствовало. Тем не менее он пытался с помощью своей модели показать структуру атомов радиоактивных элементов — радия и полония, но успеха эта попытка не имела.

И наконец, совсем уже необычная модель «пустого» атома была предложена в 1903 г. немецким физиком-экспериментатором Филиппом Ленардом. Этот ученый, долгое время плодотворно работав-

---

[1] Jean Perrin. Les hypothèses moléculaires. Rev.Sci., (4) 15, 449—461, 1901.

[2] Lord Kelvin. Aepinus Atomised. Phil. Mag. (6)3, 257—283, 1902.

ший с катодными лучами (поток электронов в разреженном газе), попытался ответить на вопрос: почему катодные лучи могут проходить через тонкие металлические фольги. В поисках ответа Ф. Ленард пришел к выводу: большая часть атома пуста! Поэтому-то катодные лучи могут беспрепятственно пронизывать тонкие фольги. Далее ученый предложил свою модель атома: это крохотная (10^{-8} *см*) сфера. В центре ее плотно сцеплены еще более мелкие (10^{-11} *см*) «динамиды» — электрически нейтральные соединения электрона и носителя единичного положительного заряда. Но существование «динамид» ни сам Ф. Ленард, ни кто-либо из других физиков не сумели подтвердить экспериментально.

В том же, 1903 г. японский физик Хинтаро Нагаока, профессор Токийского университета, послал в «Философский журнал», издававшийся в Англии, статью о новой атомной модели, якобы способной объяснить спектр элемента и явление радиоактивности. Он писал: «Система, которую я хочу обсуждать, состоит из большого числа частиц равной массы, расположенных в кольцах на равных угловых интервалах и связанных друг с другом силами, приблизительно пропорциональными квадрату расстояния. В центре круга помещена частица большой массы, притягивающая частицы сходным силовым законом. В целом система напоминает планету Сатурн с кольцами. Положительное ядро притягивает отрицательные электроны»[1].

Опираясь на свою модель, Х. Нагаока сделал попытку оценить количество электронов в атомах тяжелых элементов. Из расчетов японского физика получалось: атом ртути, например, должен содержать 10^4 электронов[2]. Далее ученый попробовал количественно оценить и объяснить с позиций классической физики явления радиоактивности и спектроскопии, но его расчетные данные упорно не совпадали с экспериментальными. Так еще одна атомная модель потерпела крах.

В цикле своих статей 1904—1906 гг. маститый Дж. Томсон пересмотрел свою первоначальную модель, многое восприняв из модели атома Уильяма Кельвина. Прежде всего Дж. Томсон отказался от своего ошибочного представления о равенстве масс у носителей положительного и отрицательного электричества. Возвращаясь к рассмотрению атома водорода, он отметил: «...во всех экспериментах ион водорода обладает только единичным положительным зарядом; значит, атом водорода состоит только из одного электрона и положительно заряженного остатка»[3]. Для краткости ученые позднее стали называть этот остаток — положительно заряженный ион водорода ^1_1H — протоном.

---

[1] H. Nagaoka. Nature, 1904, 69, 392—393.

[2] Такая ошибка (нейтральный атом ртути содержит 80 электронов) объясняется ошибочным предположением Х. Нагаоки, повторившим ошибку Дж. Томсона, будто бы носители положительного заряда имеют равную с электроном массу.

[3] «Строение атомного ядра». М., Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 210.

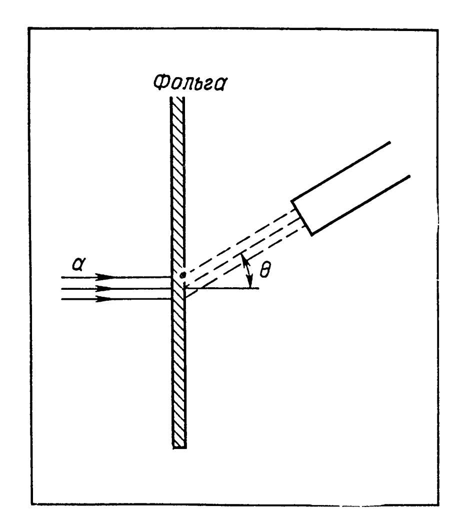


Рис. 51. Опыт Гейгера и Марсдена.

Далее Дж. Томсон пришел к выводу: если атом содержит более 8 электронов, то меньшая часть электронов концентрируется в центре атома, а большая часть располагается на концентрических оболочках внутри атома. Первую часть электронов он называл внутренними электронами, остальные — внешними. Ученый установил важную для своего времени закономерность: число внешних электронов в атоме равно приблизительно половине атомной массы элементов. Но не только это явилось достоинством новой атомной модели Дж. Томсона. Ему удалось показать, что устойчивость его модели атома периодически изменяется в зависимости от радиуса орбиты, по которой вращается электрон. Меняется структура атома — меняются его химические свойства. При попытке объяснить периодический закон Дж. Томсон был близок к выводу — да, место элемента в периодической системе определяется характером распределения электронов в атоме. И тем не менее, к сожалению, очень наглядный «пудинг с изюмом» Кельвина-Томсона — их атомная модель — не мог объяснить целый ряд экспериментальных наблюдений. И уж совсем эта модель не могла подтвердить результат исследования по рассеянию α-частиц тончайшими металлическими фольгами — того самого исследования, которое выполнили в 1910 г. сотрудники Э. Резерфорда — Г. Гейгер и Е. Марсден.

Молодые ученые обнаружили, что некоторые α-частицы отскакивали от фольг под разными углами в обратном направлении.

Что могло отталкивать α-частицы?

Томсоновский «пудинг с изюмом» ответа не давал: его рыхлая структура позволяла бы всем α-частицам беспрепятственно проходить сквозь атом. Но тщательно выполненный эксперимент говорил о том, что есть в атоме нечто, способное, как щит, отклонять некоторые α-частицы почти на 180°.

Это было неожиданное открытие. Много позже гениальный Э. Резерфорд писал: это «казалось столь же вероятным, как если бы вы выстрелили 15-дюймовым снарядом в папиросную бумагу и этот снаряд отразился бы назад и попал в вас...»[1]

[1] О. А. Старосельская-Никитина. История радиоактивности и возникновения ядерной физики. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр 157.

Ответ на поставленный вопрос нашел сам Э. Резерфорд. В статье (1911) «Рассеяние α- и β-частиц и структура атома» он писал: «Для того чтобы объяснить эти и другие результаты, необходимо предположить, что электрически заряженные частицы проходят через интенсивное электрическое поле внутри атома. Рассеяние электрически заряженных частиц рассмотрено для такого атома, который состоит из центрального электрического заряда[1], сконцентрированного в точке и расположенного внутри сферического распределения равного количества противоположного электричества... Из рассмотрения общих результатов рассеяния на различных веществах вытекает, что центральный заряд атома близко пропорционален его атомному весу. Точное значение центрального заряда не определено, но для атома золота оно соответствует приблизительно 100 единицам заряда»[2].

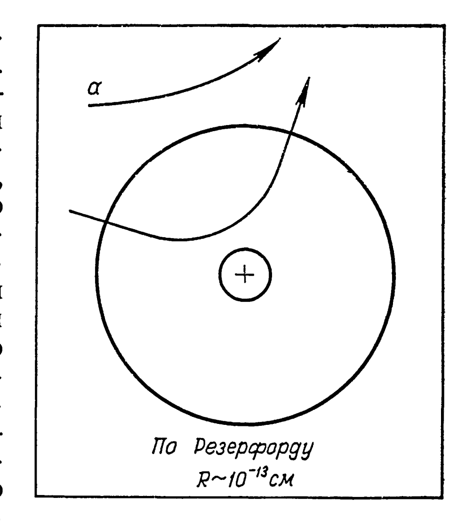


Рис. 52. Атомная модель Резерфорда.

И уже в следующей своей статье о структуре атома Э. Резерфорд вывел формулу для оценки числа рассеяний α-частиц на разные углы. Эту формулу проверяли те же Г. Гейгер и Е. Марсден. В своем отчете ученые писали: «...Результаты наших исследований находятся в хорошем согласии с теоретическими выводами профессора Резерфорда и доказывают правильность лежащего в их основе допущения, что атом содержит в центре сильный электрический заряд, размеры которого малы по сравнению с диаметром атома»[3].

Одной из первых удач резерфордовской модели атома было объяснение только что открытого явления изотопии. «Некоторые радиоэлементы, — писал Э. Резерфорд, — относятся как химически идентичные и неотделимые один от другого, хотя они могут отличаться примерно на две единицы в своих атомных весах. Если мы примем точку зрения, что атом состоит из положительно заряженного ядра малого объема, окруженного кольцами электронов, которые могут

---

[1] Под центральным зарядом Э. Резерфорд понимает положительный заряд ядра. Термин «ядро» Э. Резерфорд впервые употребил в 1912 г.

[2] E. Rutherford. The Scattering of the α and β Rays and the Structure of the Atom. Proceedings of the Manschester Literaty and Philosophical Society, IV, 55, 18—20, 1911.

[3] H. Geiger, E. Marsden. The Laws of Deflexion of α Particles through Large Angles. Phil. Mag. (6) 25, 604—623, 1913.

вибрировать, то кажется, было бы вероятно, что идентичность химической природы должна включать идентичность в электронном распределении и в величине заряда ядра»[1].

Так в модели атома Э. Резерфорда произошел синтез идей и Ж. Перрена, и X. Нагаоки, и Ф. Ленарда (помните «пустой атом»?), и Дж. Томсона. Но это не был простой синтез прежних теоретических представлений. Это было гениальное открытие, основанное на строгих экспериментальных данных. Новая модель атома начала триумфальное шествие.

В 1932 г. был открыт нейтрон. Тогда же ученые выяснили, что нейтрон тоже входит в состав ядра атома. Модель Резерфорда была слегка видоизменена и с тех пор существенных изменений не претерпевала, продолжая объяснять атомные свойства и сегодня.

Д. Н. Трифонов

КАК ИЗВЛЕКЛИ ИСТИНУ ИЗ МОРЯ ОШИБОК

«Это было море ошибок, и истина в нем тонула!» — так сказал известный французский химик Жорж Урбэн, когда его попросили однажды рассказать про историю открытия редкоземельных элементов. И его коллеги, как и все химики мира, согласились с ним, поскольку трудно отыскать в неорганической химии проблему более сложную и запутанную, чем проблема редкоземельных элементов.

Но сначала мы объясним, что такое редкие земли. Так по традиции называют 17 химических элементов периодической системы, относящихся к ее третьей группе. Это — скандий, иттрий, лантан и 14 так называемых лантаноидов. У них есть одна отличительная особенность — удивительное сходство химических свойств. Настолько большое, что даже опытный исследователь не сразу определит, какой же именно элемент из семнадцати он держит в руках, пока специальные эксперименты не позволят ему высказать определенное суждение.

Само слово «земли» заимствовано из арсенала алхимиков. Так именовали окислы некоторых металлов; например, окислы кальция и бария называли щелочными землями. Спустя много лет выяснилось, что редкоземельные элементы имеют иные свойства, нежели классические земли, и отнюдь не являются редкими. В самом деле, мы знаем теперь, что в земной коре их в 10 раз больше, чем свинца, в 1600 раз, чем серебра, и в 30 000 раз больше, чем ртути. Но традиции в химической терминологии достаточно сильны и в словаре современного ученого словосочетание «редкие земли» сохранилось.

---

[1] E. Rutherford, H. Richardson. Analysis of the γ Rays of the Thorium and Actinium Products. Phil. Mag., (6) 26, 937—948, 1913.

Началом их истории можно считать солнечный июльский день 1787 г. В этот день лейтенант шведской армии Карл Аррениус бродил по окрестностям Стокгольма. Дело в том, что он был страстным минералогом, каждую свободную минуту уделял поискам новых минералов, а богатству его коллекции можно было позавидовать. Однажды он забрел в заброшенный карьер близ деревушки Иттербю. Запомните это название: пройдут годы и целых четыре редкоземельных элемента произведут свои имена от этого слова.

С. Аррениусу повезло: в карьере он нашел образчик неизвестного минерала. Он держал в руках тяжелый, черный, похожий на асфальт камень — новое пополнение его знаменитой коллекции. И лишь невдомек было С. Аррениусу, что он держит в руках начало истории редкоземельных элементов.

Как все протекало дальше, вряд ли мы когда-нибудь узнаем, но случилось, что спустя семь лет находка С. Аррениуса попала в руки видного химика тех времен, профессора университета финского города Або — Юхана Гадолина. Ученый произвел тщательный анализ минерала и убедился, что в его состав входит новый химический элемент. А. Гадолин назвал его иттрием: так список известных элементов впервые увековечил название деревушки Иттербю.

Химики разных стран стали изучать иттрий. Они неплохо изучили его свойства, доказали, что иттрий содержится и в некоторых других минералах. Но тень сомнения невольно преследовала исследователей: им смутно казалось, что иттрий не одинок, что ему неизменно сопутствует какая-то примесь. Быть может, еще один неизвестный элемент.

Да это именно так! — заявили в 1803 г. сразу три химика: шведы Якоб Берцелиус и Вильям Хизингер и немец Мартин Клапорт. У иттрия есть двойник, очень похожий на него по свойствам. Новый элемент — «редкую землю № 2» — назвали церием, в честь астероида Цереры, незадолго до этого открытого астрономом А. Пиацци. В ту пору очень была распространена тенденция называть новые элементы звучными именами, происходящими от наименований планет и героев греческой и римской мифологии. Пусть теперь это кажется нам немного наивным, но, право же, открытие церия в химии сыграло никак не меньшую роль, чем Цереры — в астрономии.

Но сыграло не сразу. На тридцать с лишним лет в области редких земель воцарилось относительное спокойствие. Оно было нарушено работами ученика Я. Берцелиуса — шведского химика Карла Мосандера.

...Тень сомнения все же продолжала преследовать химиков. Нет-нет, да и высказывались предположения, что церий и иттрий вовсе не так просты, как это казалось на первый взгляд. Такая неуверенность не давала покоя К. Мосандеру. Он решил тщательно изучить препарат соли церия. В химии далеко не последнюю роль играет обстоятельство, кто именно из исследователей берется за разрешение той или иной проблемы. К. Мосандер был чрезвычайно педантичным и упорным ученым, и к скороспелым выводам неспо-

собным. Химии редких земель и впрямь повезло, что она попала в столь надежные руки.

И вот, что выяснилось: церий, который 36 лет непоколебимо стоял в списке элементов, надежно поддерживаемый авторитетом величайшего химика Я. Берцелиуса, — химический элемент церий на деле оказался смесью. К. Мосандер отделил от него новую редкую землю, которую назвал лантаном, что по-гречески означает «скрытый». Проходит два года и обнаруживается еще одно любопытное обстоятельство: «скрытый» оказывается к тому же и сложным. Он сам — смесь элементов. В метрике очередной редкой земли записывается имя дидим, или двойник — настоящий близнец лантана, потому что свойства этих двух элементов практически одинаковы.

На полке в лаборатории К. Мосандера стоят склянки с солями иттрия. Все чаще обращает к ним взор удачливый открыватель редких земель. Если церий удалось расщепить на три составляющих, то кто рискнет поручиться, что иттрий не разделит его судьбу?

Снова эксперимент сменяется экспериментом, надолго К. Мосандер уединяется в лаборатории, но весной 1843 г. название деревушки Иттербю звучит в стенах Шведской Академии наук. К. Мосандер докладывает о двух новых элементах — тербии и эрбии, которые до тех пор скрывались вместе с иттрием под личиной одного элемента.

Итак, четыре новых элемента за пять лет работы — таков итог исследований К. Мосандера. Никто из ученых до него не сумел собрать столь же обильный урожай на ниве открытия элементов. Уже достаточно внушителен перечень редких земель — иттрий, церий, лантан, дидим, эрбий, тербий. Очень близки они по свойствам — с таким поразительным химическим подобием ученые еще не встречались. И наконец, по-прежнему встает пресловутая тень сомнения: быть может все эти дидимы и эрбии представляют собой смесь элементов? И новые мосандеры будут открывать очередные редкие земли...

На календаре XIX столетия 1869 г. — год, когда Дмитрий Иванович Менделеев открыл периодический закон и начал разрабатывать естественную систему элементов. Тут-то редкоземельные элементы и обнаружили свою капризную сущность — они никак не хотели удовлетворительно размещаться в таблице Менделеева, ибо уже слишком похожи они по свойствам, и разместить их в разных группах — значит нарушить внутреннюю логику построения периодической системы. Спустя много лет Д. И. Менделеев, незадолго перед смертью, с огорчением заметил по поводу проблемы редких земель: «Здесь мое личное мнение ни на чем определенном не остановилось и здесь я вижу одну из труднейших задач, стоящих перед периодической законностью».

Цепная реакция открытия новых редких земель, начатая К. Мосандером, тем временем продолжала развиваться. В 1878 г. швейцарец Шарль Мариньяк в очередной раз увековечивает название деревушки Иттербю в имени нового элемента — иттербия, отделив

его от эрбия. Года не проходит, как швед Пер Клеве «выуживает» из эрбия еще две новых редких земли — гольмий и тулий, а француз Поль Лекок де Буабодран выделяет из дидима самарий. Поистине с неослабевающей силой бьет редкоземельный источник. И все новые элементы чрезвычайно похожи друг на друга. Разделить их смесь на составляющие — тяжелая, прямо-таки каторжная работа, ибо нет эффективных методов разделения. Только подлинные энтузиасты способны посвятить свою научную деятельность изучению химии редких земель.

Осторожен в оценках Д. И. Менделеев. Он не торопится признавать все эти многочисленные открытия. Что же, история в будущем подтвердит справедливость подобной осторожности; вот лишь несколько цифр для сведения: с 1880 г. по 1910 г. без малого 100 раз в научных журналах появлялись сообщения об открытиях новых редких земель, и только единичные отражали истину. Все остальные представляли собой ошибки опыта. Только гадолиний, празеодим, неодим, европий и лютеций в конце концов отвоевали свое право числиться в списке редкоземельных элементов — только 5 из 100, якобы открытых в период с 1880 г. по 1910 г.

Суровая проблема стояла перед химиками: как объяснить удивительное сходство редких земель, как разместить их в таблице Менделеева, как определить их точное количество? Сколько же, их, наконец, 10, 15, 30 — или вообще им «несть числа»?

Пока ученые ломали голову над этими вопросами, редкие земли неожиданно приобрели большое практическое значение. В конце прошлого столетия освещение городских улиц было исключительно газовым. Но газокалильные колпачки слишком часто выходили из строя. Австриец Карл Ауэр (кстати, это он разделил старый мосандеровский дидим на два элемента — празеодим и неодим) в 1884 г. взял патент на состав смеси, которой пропитывались сетки газокалильных колпачков. В смесь входили окислы редкоземельных элементов и тория; она значительно продлевала срок годности сеток и обеспечивала большую яркость свечения. С той поры газокалильные колпачки во всем мире стали именовать ауэровскими, а месторождения редких земель начали привлекать внимание не только одних лишь ученых. Ученым все это оказалось на руку, потому что лаборатории перестали испытывать недостаток в редкоземельных минералах. А подобное обстоятельство послужило толчком для развития химических исследований.

В наши дни редкоземельные элементы используются, пожалуй, в любой отрасли промышленности, а образцы чистых металлов и солей можно приобрести в магазинах химических реактивов. Но в 1900 г. на Всемирной выставке в Париже одна немецкая фирма с гордостью демонстрировала всего лишь несколько граммов чистых металлов — лантана, церия и празеодима. И это было огромной заслугой ученых, ибо проблема разделения редких земель оставалась самой сложной в неорганической химии. Например, уже знакомый нам Ж. Урбэн, чтобы получить относительно чистый

тулий, затратил пять лет труда и провел более 15 000 однообразных химических операций разделения. Сколько раз путала ученых беспримерная химическая близость редких земель!

И все же постепенно, шаг за шагом, химики решали одну головоломную задачу за другой. 21 декабря 1901 г. члены Русского физико-химического общества слушали доклад чешского ученого Богуслава Браунера, друга Д. И. Менделеева. Всю свою научную деятельность отдал Б. Браунер химии редкоземельных элементов. По примеру Д. И. Менделеева он предсказал существование в редкоземельном ряду неизвестного элемента, расположенного между неодимом и самарием. Но лишь спустя много десятилетий этот элемент, названный прометием, занял свое место в таблице. Его судьба оказалась поистине удивительной (см. очерк «В поисках призраков»).

О чем же докладывал Б. Браунер своим русским коллегам? Он рассказал, как, по его мнению, нужно размещать редкоземельные элементы в периодической системе. Идея, выдвинутая чешским ученым, была простой, но за кажущейся простотой стояла многолетняя напряженная работа творческой мысли. Скандий, иттрий и лантан, рассуждал ученый, должны стоять в третьей группе таблицы Менделеева, а все прочие редкоземельные элементы, начиная с церия, следует помещать в одну клетку с лантаном. Этот прием позволяет отразить их бесподобное химическое сходство. Если вы посмотрите на периодическую систему, опубликованную в вашем учебнике по химии, то убедитесь, что именно так, как предлагал Б. Браунер, размещены в ней редкоземельные элементы.

У многих замечательных научных идей порой бывают причудливые судьбы. Большинство химиков приняли гипотезу Б. Браунера лишь к сведению. Даже Д. И. Менделеев, признав за ней право на существование, отнесся к ней довольно осторожно. В сознании ученых не укладывалось: как же так можно помещать больше десяти различных элементов в одну-единственную клетку периодической системы?! По сути Б. Браунер оказался одиноким в своем предположении, и когда в 1908 г. он снова обратился к пресловутой проблеме размещения редких земель в таблице Менделеева, то его новый вариант был шагом назад! Тем не менее идея Б. Браунера долго покоилась в архивной пыли. Нашлись, к счастью, ученые, которые увидели в ней рациональное зерно. К ним принадлежал наш соотечественник Николай Арсентьевич Орлов, который стал основоположником исследований по химии редких земель в России, и немец Рихард Мейер. Благодаря их работам и утвердился современный способ размещения редкоземельных элементов в таблице Менделеева.

И все же, упорно продолжая извлекать истину из моря ошибок, химики фактически двигались ощупью. Они делали и сделали все, что смогли, чтобы решить эту загадку, но оказались бессильными. И тогда на помощь им пришла физика, строгие физические теории и эксперименты, позволившие человеку заглянуть далеко в глубь

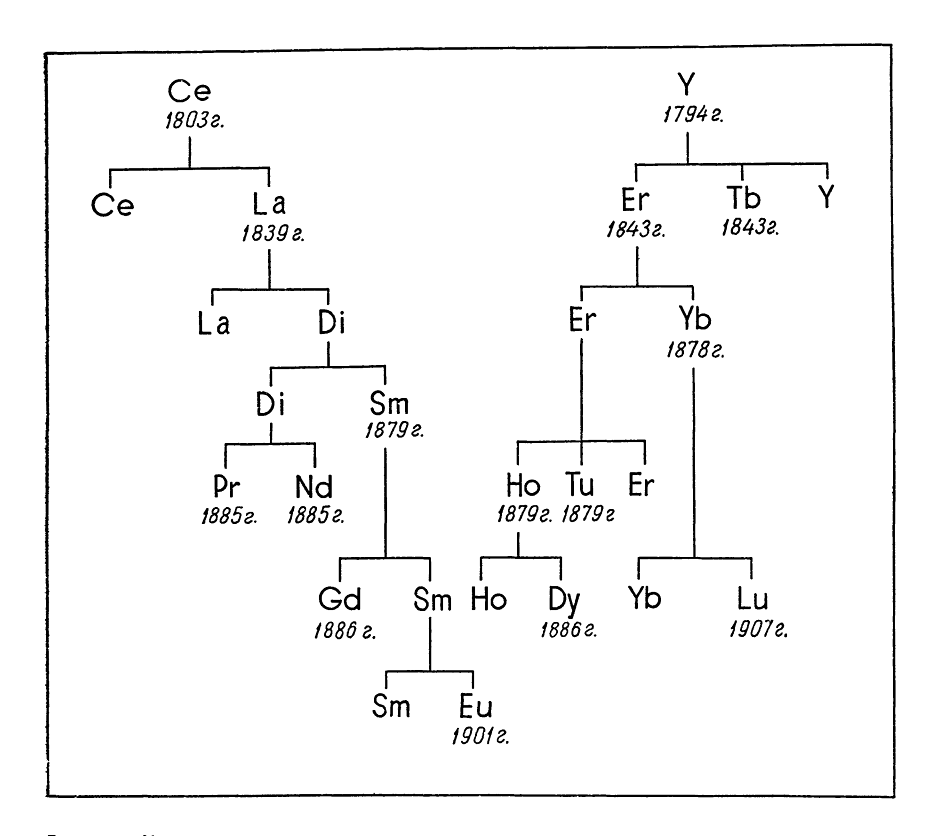


Рис. 53. Хронологическое «дерево» редкоземельных элементов.

материи. Физики, в лице великого английского ученого Эрнста Резерфорда, доказали, как устроен атом — эта мельчайшая частица любого химического элемента. Он состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Заряд ядра численно равен тому порядковому номеру, который имеет соответствующий химический элемент в менделеевской периодической системе.

Электроны расположены вокруг ядра не в беспорядке, а группируются по определенным оболочкам, причем каждая оболочка содержит ограниченное число электронов. В химических взаимодействиях участвуют электроны, которые расположены на двух внешних оболочках, а те, которые лежат глубже, на химию практически не влияют. Так утверждали физические теории. Они свидетельствовали, что порядок заполнения электронных оболочек также подчиняется строгим закономерностям. Например, в ряду редкоземельных элементов от церия до лютеция очередные электроны поступают в третью снаружи оболочку, а на двух внешних содержится по три электрона в каждом атоме редкоземельного элемента. Вот по-

чему так удивительно похожи редкоземельные металлы: ведь их атомы устроены практически одинаково. Конечно, при переходе от одного к другому некоторое изменение свойств все же происходит, потому что уменьшаются размеры атомов редких земель. Но уловить эти изменения далеко не просто.

И физики же окончательно доказали, сколько в действительности существует редкоземельных элементов. От церия до лютеция — их четырнадцать, а если сюда добавить лантан, иттрий и скандий, которые обладают подобными химическими свойствами и в природе встречаются все вместе, то мы насчитываем 17 редкоземельных элементов. Ряд элементов церий — лютеций в настоящее время принято называть лантаноидами, что означает подобные лантану.

Вот как решилась задача редких земель к середине 20-х годов нашего столетия. Решилась сравнительно просто, но эта простота не заставила химиков забыть тернистый и длительный путь ошибок и разочарований, по которому развивалась история редкоземельных элементов. По-прежнему оставалась трудно разрешимой проблема их разделения, и только немногим более 25 лет назад ученые смогли разработать эффективный метод получения редких земель в чистом виде.

Д. Н. Трифонов

У ИСТОКОВ ВЕЛИКИХ ОТКРЫТИЙ

Когда мы задумываемся о судьбах выдающихся научных открытий, то нередко ловим себя на мысли, что нам мало знакома или совсем незнакома их история. Открытие предстает перед нами как бы в готовом, законченном виде. И кажется, так было всегда, и не было ошибок и заблуждений, не было романтики поисков и творческих взлетов, — мы видим лишь прозаическую, практическую сторону открытия. Между тем каждое крупное открытие имеет большую и подчас волнующую предысторию. Пятнадцать лет вызревала у Д. И. Менделеева идея о периодичности свойств химических элементов, прежде чем смогла воплотиться в конкретное открытие периодического закона. И это открытие стало национальной гордостью нашей науки.

И было другое открытие — одно из величайших в истории всех времен и народов — открытие, коренным образом перевернувшее веками слагавшиеся представления о строении материи. Это — открытие явления радиоактивности. Как свидетельствуют все учебники и энциклопедии, оно свершилось 1 марта 1896 г. в лаборатории известного французского ученого Анри Антуана Беккереля. И им по праву гордится французская наука, как мы гордимся великим открытием Д. И. Менделеева.

Но погожее парижское утро 1 марта лишь подвело окончательный итог длинной цепочке исканий и размышлений, начало которой не так-то просто определить. В истории науки часто очень нелегко найти истоки открытий. Однако мы попытаемся это сделать и перенесемся с вами мысленно в Италию середины 30-х годов прошлого века.

...Профессор физики, член Парижской Академии наук Антуан Сезар Беккерель, дед Анри Беккереля, слыл в среде своих коллег человеком серьезным и нелюдимым. Он любил прогулки в одиночестве. Июльскими ночами 1835 г. Антуан Беккерель часами простаивал на набережной Венеции, любуясь изумительным по красоте свечением Адриатического моря. Суеверные люди видели в этом свечении проявление таинственных сил. Естествоиспытатель А. Беккерель знал, что это свечение объясняется присутствием в морской воде огромного количества простейших одноклеточных организмов— ночесветок. Он знал, что это явление холодного свечения называется в науке фосфоресценцией. Ему было известно, что таким свойством обладают многие организмы и вещества — насекомые, древесные гнилушки, многие кристаллы и стекла, если они предварительно находились на ярком свету. В темноте они продолжали светиться.

Но каков механизм фосфоресценции, Антуан Беккерель не знал. Видимо, в те очаровательные венецианские ночи пришла ему в голову идея посвятить свою научную деятельность изучению холодного свечения. Целиком отдаться этой проблеме ему не пришлось: не хватало времени, да и многое было начато в других направлениях, и не хотелось бросать исследования на полпути. И все же изучение фосфоресценции стало любимым делом Антуана Беккереля. Подрастал сын Эдмонд. В возрасте 18 лет он переступил порог отцовской лаборатории в качестве ассистента — и первое научное поручение отца касалось исследования фосфоресценции. Эдмонд увлекся интересной проблемой, и все поражались его трудолюбию и целеустремленности. Впрочем, умение без остатка отдавать все силы науке было фамильной чертой А. Беккерелей.

Спустя несколько лет научный мир говорил об Эдмонде Беккереле как об одном из крупнейших знатоков фосфоресценции. Он впервые дал подробное описание фосфоресцирующих веществ и для многих из них определил условия, при которых они светятся. Его перу принадлежит первая монография, посвященная явлению фосфоресценции: «Свет, его причины и действия» — так называлась она. Эту книгу он подарил своему сыну Анри, когда тот достиг совершеннолетия, как бы передав ему своеобразную эстафетную палочку науки.

Итак, третий из научной династии Беккерелей принялся за изучение фосфоресценции. Дед и отец сделали многое, но холодное свечение таило в себе еще немало загадок. Первая самостоятельная работа Анри оказалась поистине символичной. Отец посоветовал ему изучить свечение двойной сернокислой соли урана и калия — урановых квасцов — одного из наиболее сильно фосфоресцирую-

щих веществ. Пройдет четверть века, и это удивительное соединение принесет Анри мировую известность.

Но причудливы и неожиданны пути истории науки. Имя Ньепса де Сен-Виктора знают ныне лишь узкие специалисты по истории фотографии. В конце 60-х годов прошлого века его слышали также немногие, но эти немногие были не кем-нибудь, а членами Парижской Академии наук. В одном из своих экспериментов он показал: в случае, если фотопластинка соприкасается с солью урана, помещенной в герметически закрытый футляр из жести, серебряная соль разлагается в полнейшей темноте очень быстро. Так быстро, как если бы она подвергалась действию света. Почему соль урана оказывает такое магическое действие? — объяснения Сен-Виктора были слишком маловразумительными. Его терпеливые слушатели пропустили их мимо ушей. И постепенно работы исследователя, да и само его имя стали покрываться пеленой забвения.

А ведь в конце 1868 г. Ньепс де Сен-Виктор фактически впервые наблюдал явление радиоактивности. Лучи, испускаемые ураном, засвечивали фотопластинку — вот в чем состояло объяснение его загадочного опыта. Только такое объяснение смогли дать ученые будущих поколений. В те времена наука еще не созрела для понимания нового явления, а само понятие «лучи» сводилось для нее к обычным световым лучам. Открытие радиоактивности родилось, чтобы умереть почти на три десятилетия.

Несколько событий в науке, совершившихся после работ Сен-Виктора, прямо или косвенно способствовали действительному открытию радиоактивности. Английский ученый Вильям Крукс, пропуская электрический разряд через трубку с разреженным воздухом, обнаружил новый вид лучей, которые он назвал катодными. Так началась в физике эпоха излучений. А незадолго до 1896 г. было доказано, что катодные лучи представляют собой поток электронов — мельчайших частиц, носителей элементарного электрического заряда.

И вот новое действующее лицо появляется в нашем очерке: Вильгельм Конрад Рентген, профессор Вюрцбургского университета в Германии. Как и многие другие ученые, он изучал катодные лучи. Однажды Рентген проводил опыт в темноте. Когда он включил газоразрядную трубку, то с удивлением заметил, что листок бумаги, лежавший неподалеку от трубки, начал светиться. Случайно оказавшийся листок был пропитан сильно фосфоресцирующим веществом — платиносинеродистой солью бария. Этому явлению, — подумал К. Рентген, — можно дать только одно объяснение. Оно должно вызываться новым видом лучей.

С этого момента мир как бы перестал существовать для ученого. Таинственные лучи всецело завладели его вниманием. Сутками не покидал он лаборатории. И открытия, одно другого неожиданнее, рождались чуть ли не каждый день. Оказалось, что новые лучи обладают невиданной, несравнимой ни с чем проникающей мощью. Они легко проходили через толстые слои бу-

маги, дерева и тканей. Металлические пластинки внушительной толщины не являлись для них препятствием. Лучи засвечивали фотопластинки и заставляли светиться многие фосфоресцирующие вещества. Но лучи не были лучами света, потому что они не отражались и не преломлялись. К. Рентген сначала не мог объяснить их природу; это сделали позднее другие ученые. К. Рентген лишь скромно назвал их икс - лучами. Теперь весь мир именует их рентгеновыми, а их практическое значение известно каждому.

Такой научной сенсацией закончился 1895 г. А 20 января 1896 г французский математик и физик Анри Пуанкаре, тезка и друг Анри Беккереля, сделал обзорный доклад о свойствах рентгеновых лучей. После доклада А. Пуанкаре и А. Беккерель долго беседовали. На этот раз они обсуждали свойства рентгеновых лучей вызывать свечение фосфоресцирующих веществ.

— Послушай, Анри, — сказал Пуанкаре своему другу, когда беседа подходила к концу, — если фосфоресценция вызывается рентгеновыми лучами, то не может ли быть и другого явления...

— Ты хочешь сказать, — прервал его Беккерель, — что при фосфоресценции испускаются рентгеновы лучи?

— Именно так! — воскликнул Пуанкаре.

Беккерель задумался.

— Нет, мне пока это не приходило в голову...

— Тогда почему бы тебе не попытаться выяснить этот вопрос?— сказал Пуанкаре. — Ведь, ты, Анри, лучше всех разбираешься в загадках фосфоресценции!

...Оказывается, что как-будто Анри Пуанкаре прав: силуэты фосфоресцирующих веществ, обернутых в плотную непрозрачную бумагу, проявляются на фотопластинках. Но слишком неясны и размыты были эти силуэты. Быть может, ошибка?

«Что ж, — думал Беккерель, — возьмем какое-нибудь вещество, отличающееся сильной фосфоресценцией. Какое? Ну, конечно, двойную сернокислую соль урана и калия...»

Он достал из банки несколько кристалликов соли и положил их на фотопластинку, завернутую в двойной слой плотной черной бумаги, и выставил этот нехитрый экспериментальный объект на яркий солнечный свет. Спустя некоторое время он проявил пластинку, но обнаружил, что она мало потускнела. А. Беккерель видоизменил опыт. Теперь он положил поверх обернутой бумагой пластинки узорчатую металлическую фигуру, а на нее насыпал кристаллы урановой соли. Теперь ученый мог торжествовать. На проявленной фотопластинке он обнаружил отчетливый силуэт металлической фигуры...

В радостном возбуждении пришел он на заседание Парижской Академии 24 февраля. «Ты был прав, Анри! — воскликнул он, увидя Пуанкаре. — Урановая соль действительно испускает лучи, подобные рентгеновым. Они легко проходят через черную бумагу и засвечивают фотопластинку...» И продемонстрировал негатив с силуэтом металлической фигуры.

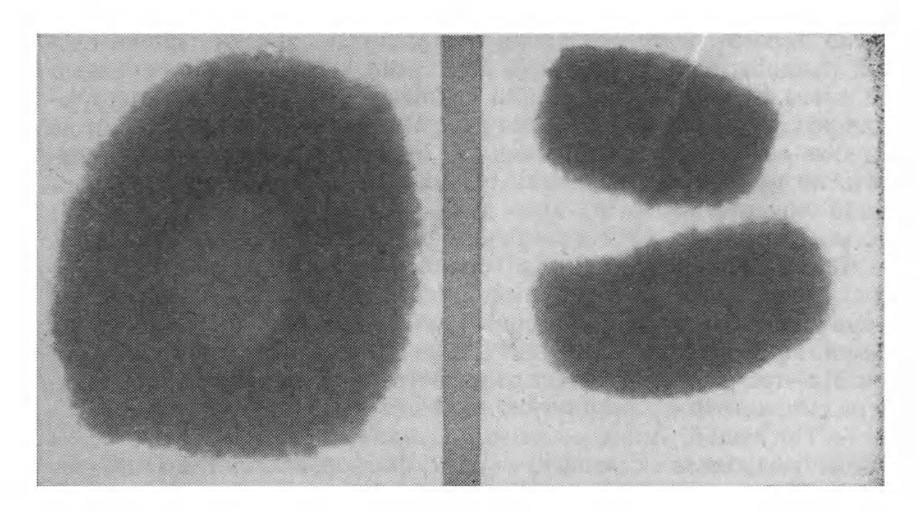


Рис. 54. Первые фотографии, относящиеся к открытию радиоактивности.

26 февраля А. Беккерель стал повторять свои опыты. Но, увы, досадное обстоятельство: конец февраля в Париже выдался пасмурным. А без солнечного света кристаллы урановой соли не фосфоресцировали. И А. Беккерелю ничего не оставалось делать, как спрятать подготовленные для эксперимента пластинки с кристаллами соли в ящик стола. Только 1 марта ветер разогнал облака.

Как педантичный исследователь, А. Беккерель решил проявить пластинки, которые 2 дня пролежали в ящике стола. То была не случайная прихоть, но тонкая интуиция ученого. Четкие силуэты образцов соли резко обозначались на фотопластинках. Но ведь урановая соль, находясь в темноте, не фосфоресцировала. Следовательно, она сама по себе испускает какое-то неведомое излучение. Оно, подобно лучам Рентгена, проходило через плотную черную бумагу и засвечивало фотопластинку. Уже на следующий день А. Беккерель докладывает о своем наблюдении в Парижской Академии. Как всегда, он осторожен. Он лишь отрицает связь между фосфоресценцией и испусканием рентгеновских лучей.

Неведомое поражало с каждым днем все больше. Проникающая способность новых лучей оказалась сильнее, чем у рентгеновских. Факт очень интересный, но не это волновало Беккереля теперь. Почему двойная сернокислая соль урана и калия испускает лучи? Только она обладает такой уникальной способностью или другие соли урана тоже?

Десятки соединений урана испытывает А. Беккерель — и всякий раз убеждается, что они засвечивают фотопластинку. Наконец, он достает образец металлического урана и делает вывод: чистый уран особенно сильно испускает новый вид лучей. Что ж, теперь им можно дать название. Ученый называет их урановыми. Так об-

наруживается удивительное свойство у самого последнего, самого тяжелого элемента периодической системы Менделеева.

Слово «радиоактивность», обозначающее открытое А. Беккерелем «явление», еще не произнесено. Его произнесет в 1898 г. самая выдающаяся из ученых-женщин всех времен и народов Мария Склодовская-Кюри, которой А. Беккерель передал эстафету своих исследований. Это слово происходит от латинского слова «радиус», что означает «луч». Химические элементы, обладающие свойством радиоактивности, стали называть радиоактивными.

Оказалось, что радиоактивным является не только уран, но и его ближайший сосед по периодической системе — торий. Затем в течение нескольких лет были открыты новые радиоактивные элементы — полоний, радий, актиний и радон. Они все нашли свои места в таблице Д. И. Менделеева.

Радиоактивность явилась таким научным открытием, которое перевернуло привычные представления о строении и свойствах материи. Издавна атом считали неделимым, а химические элементы — неизменными. Теперь же выяснилось, что в процессе радиоактивного распада элементы могут превращаться друг в друга. Ученые доказали, что радиоактивные излучения могут быть трех типов: это α-лучи, представляющие собой ядра атомов элемента гелия; β-лучи, состоящие из потока электронов, и наконец, γ-лучи, которые по своей природе подобны рентгеновским, но отличаются от них еще большей проникающей способностью. Именно γ-лучи засвечивали фотопластинки в опытах А. Беккереля.

В 1971 г. радиоактивность отпраздновала свой 75-летний юбилей. Она оказалась своеобразным ключом к новым великим открытиям — созданию модели атома, объяснению физического смысла периодического закона, овладению атомной энергией. И будущие исследования радиоактивности несомненно приведут к величайшим достижениям науки.

М. Кюри

ОТКРЫТИЕ РАДИЯ

Открытие *x*-лучей Рентгеном волновало тогда умы, и многие физики искали, не испускают ли под действием света подобных лучей тела флуоресцирующие. Анри Беккерель изучал с этой точки зрения соли урана и, как это иногда случается, нашел явление, отличное от того, какое он искал: самопроизвольное испускание солями урана лучей с особенными свойствами. Так была открыта радиоактивность. Изучение этого явления казалось нам весьма интересным, и я решила заняться работой на эту тему.

Чтобы расширить результаты, полученные Беккерелем, необходимо было употребить точный количественный метод. Наиболее



Мария Кюри (1867—1934).

удобным для измерения радиоактивности оказалась проводимость воздуха, вызываемая лучами урана.

Мои опыты показали, что излучение соединений урана можно точно измерить в определенных условиях и что это излучение есть свойство атомов элемента урана; интенсивность излучения пропорциональна количеству урана, заключенному в соединении, и не зависит ни от рода химического соединения, ни от внешних условий, каковы, например, освещение или температура.

Тогда я занялась изысканиями, не существует ли других элементов, обладающих тем же свойством, и с этой целью изучила все известные в то время элементы как в чистом виде, так и в соединениях. Я нашла, что среди этих тел только соединения тория испускают лучи, подобные лучам урана. Излучение тория обладает интенсивностью того же порядка, что и излучение урана, и тоже представляет собой атомное свойство элемента.

С этого времени представилась необходимость найти новый термин для определения нового свойства материи, проявленного элементами ураном и торием. Я предложила для этого название «радиоактивность», которое сделалось общепринятым, радиоактивные элементы были названы радиоэлементами.

За время своего исследования я имела случай изучить не только простые соединения соли и кислоты, но и большое число минералов. Некоторые из них оказались радиоактивными, а именно содержащие уран и торий, но их радиоактивность казалась ненормальной, так как она была гораздо сильнее, чем можно было предвидеть, судя по содержанию урана или тория.

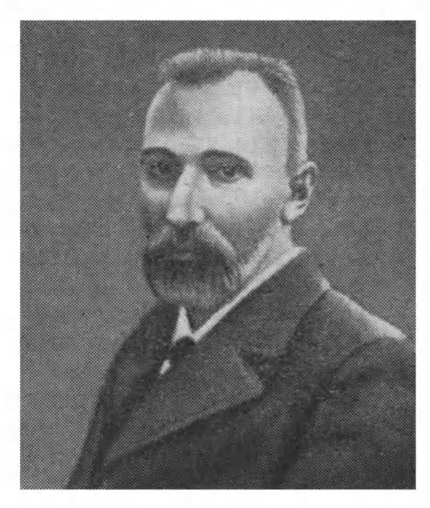
Эта аномалия нас очень удивила; так как я была вполне уверена, что дело было не в экспериментальной ошибке, но необходимо было найти объяснение. Тогда я предположила, что минералы содержат в небольшом количестве вещество, гораздо более радиоактивное, чем уран или торий; это вещество не могло быть ни одним из известных уже элементов, так как все они были изучены; следовательно, это должен быть новый химический элемент.

Крайне интересно было возможно скорее подтвердить эту гипотезу. Живо заинтересованный этим вопросом, Пьер Кюри оставил работу над кристаллами — временно, как он думал, — и присоединился ко мне для исследования нового вещества.

Нами была избрана смоляная урановая руда минерала урана, который в чистом виде почти в 4 раза более радиоактивен, чем окись урана.

После того как состав минерала был определен достаточно точными химическими анализами, можно было ожидать найти там максимум 1% нового вещества.

Продолжение нашей работы показало, что в смоляной урановой руде действительно существуют новые радиоэлементы, но их пропорция не достигает даже одной миллионной доли.



Пьер Кюри (1859—1906).

Метод, примененный нами, был новый метод химического исследования, основанный на радиоактивности. Он заключается в выделении веществ обычными средствами химического анализа и в измерении в подходящих условиях радиоактивности всех выделенных продуктов. Таким образом, можно было дать себе отчет о химических свойствах искомого радиоактивного элемента; последний сосредоточивается во фракциях, которые становятся все более радиоактивными по мере хода работы разделения. Мы вскоре узнали, что радиоактивность концентрировалась главным образом в двух различных химических фракциях, и мы принуждены были отметить в урановой смоляной руде присутствие по крайней мере двух новых радиоэлементов: полония и радия. Мы сделали сообщение о полонии в июле 1898 г., а о радии — в декабре того же года.

Несмотря на относительно быстрый ход работы, она была далеко не закончена. По нашему мнению, там, без сомнения, были новые элементы; но, чтобы заставить химиков признать это мнение, надо было выделить эти элементы. В наших наиболее радиоактивных продуктах (в несколько сотен раз более активных, чем уран) полоний и радий содержались все еще лишь в виде следов; полоний находился в смеси с висмутом, выделенным из смоляной урановой руды, а радий — в смеси с барием, из того же минерала. Мы уже знали, какими методами можно надеяться отделить полоний от висмута и радий от бария, но для этого отделения нужны были гораздо большие количества основного вещества, чем те, с которыми мы имели дело.

В этот период нашей работы нам очень вредил недостаток необходимых средств: помещения, денег и персонала. Смоляная урановая руда была дорогим минералом, и мы не могли купить достаточного количества. Главный источник этого минерала находился

тогда в Сент-Иохимстале (Богемия), где залегала руда, разрабатываемая австрийским правительством, в целях добычи из нее урана. По нашим предположениям, весь радий и часть полония должны были находиться в отбросах этого производства, которые в то время никак не утилизировались. Благодаря поддержке Венской Академии наук нам удалось получить на выгодных условиях несколько тонн этих отбросов, и мы употребили их в качестве исходного материала. Для покрытия издержек исследования нам сначала пришлось употребить наши собственные средства, а потом мы получили несколько пособий и премий из-за границы.

Особенно важен был вопрос о помещении; мы не знали, где нам можно вести химическую переработку. Пришлось организовать ее в заброшенном сарае, отделенном двором от мастерской, где находился наш электрометрический прибор. Это был барак из досок, с асфальтовым полом и стеклянной крышей, недостаточно защищавшей от дождя, без всяких приспособлений; в нем были только старые деревянные столы, чугунная печь, не дававшая достаточно тепла, и классная доска, которой так любил пользоваться Пьер Кюри. Там не было вытяжных шкафов для опытов с вредными газами, поэтому приходилось делать эти операции на дворе, когда позволяла погода, или же в помещении, при открытых окнах.

В этой «богатой» лаборатории мы работали почти без помощников два года, ведя сообща как химическую обработку, так и изучая излучение получаемых нами все более радиоактивных продуктов. Потом пришлось разделить наш труд: Пьер Кюри продолжал исследование свойств радия, а я занялась химическими анализами с целью получения чистых солей радия. Я была принуждена обрабатывать сразу до 20 *кг* вещества, вследствие чего сарай был заставлен большими сосудами, наполненными осадками и жидкостями; это был изнурительный труд — переносить приемники, переливать жидкости или перемешивать железным прутом целыми часами вещество в чугунном сосуде. Я выделяла из руды радионосный барий и подвергала его в виде хлорида фракционированной кристаллизации. Радий накоплялся в наименее растворимых фракциях, и этот процесс должен был привести к выделению чистого хлорида радия. Очень тонкие операции с последними кристаллизациями были значительно затруднены в такой плохо приспособленной лаборатории из-за железной и угольной пыли, от которой их нельзя было достаточно защитить.

Результаты, полученные через год, ясно показали, что легче отделить радий, чем полоний; поэтому в этом направлении и были сосредоточены все усилия. Полученные соли радия были подвергнуты исследованиям с целью изучения их действия. Пробы этих солей были даны нами многим ученым, в частности Анри Беккерелю.

Работы, сделанные в то время нами и некоторыми другими учеными, выясняли главным образом свойства лучей, испускаемых радием, и доказывали, что эти лучи принадлежат к трем раз-

личным категориям. Радий испускает поток частиц, обладающих большими скоростями; некоторые из них имеют положительный заряд и образуют альфа-лучи; другие обладают отрицательным зарядом и образуют бета-лучи. Эти две группы при своем полете отклоняются магнитом. Третья группа состоит из гамма-лучей, нечувствительных к действию магнита и, как теперь известно, являющихся излучением, сходным со светом и рентгеновскими лучами.

Мы особенно обрадовались при наблюдении, что наши содержащие радий соли все светились самопроизвольно. Пьер Кюри говорил, что эта неожиданная особенность дала ему бо́льшее удовлетворение, чем он мог мечтать.

В то время мы были всецело погружены в новую область, представшую перед нами благодаря неожиданному открытию. Несмотря на трудные условия работы, мы чувствовали себя очень счастливыми. Наши дни протекали в лаборатории, и нам случалось завтракать там просто, по-студенчески. В нашем бедном сарае царило большое спокойствие; иногда, наблюдая за какой-нибудь операцией, мы прогуливались взад и вперед, разговаривая о настоящей и будущей работе; когда нам становилось холодно, мы подкреплялись чашкой горячего чая возле печи. Мы жили общей работой, как во сне.

Нам случалось возвращаться вечером после обеда, чтоб бросить взгляд на наши владения. Наши драгоценные продукты, для которых у нас не было хранилища, были разложены на столах и на досках; со всех сторон видны были их слабо светящиеся точки, казавшиеся висящими в темноте; они всегда вызывали у нас новое волнение и восхищение.

Начиная с 1899 г. Пьеру Кюри удалось организовать первую попытку промышленной добычи радия. Таким путем имевшаяся у нас руда была постепенно использована для приготовления некоторого количества радия, который постепенно употреблялся для наших исследований. Радионосный барий извлекался на фабрике, а я занималась в лаборатории очисткой и фракционной кристаллизацией.

В 1902 г. мне удалось приготовить дециграмм чистого хлорида радия, дававшего спектр одного лишь нового элемента — радия. Я сделала первое определение атомного веса радия. Таким образом, химическая индивидуальность радия была окончательно установлена, и реальность радиоэлементов сделалась безусловно доказанным фактом. Эта работа послужила мне темой для докторской диссертации, защищенной в 1903 г. Мне удалось также, вместе с А. Дебьерном, получить металлический радий. Общее количество радия, приготовленного и переданного мною в лабораторию, равняется свыше чем одному грамму радия-элемента.

Активность чистого радия превысила все наши ожидания. Это вещество испускает излучение более, чем в миллион раз интенсивнее того, что дает равное весовое количество урана. С другой сто-

роны, количества радия, содержащиеся в урановых минералах, не превышают трех дециграммов радия на тонну урана. Между этими веществами существует тесная связь; теперь известно, что радий появляется в минералах за счет урана.

(«Пьер Кюри»)

Е. Кюри

ЧЕТЫРЕ ГОДА В САРАЕ

Теперь их цель — добыть радий и полоний в чистом виде. В тех наиболее радиоактивных продуктах, какие добыли эти ученые, оба вещества представлены только неуловимыми следами. Чтобы выделить новые элементы, предстояло обработать большие количества сырья. Отсюда возникали три томительных вопроса:

Как добыть нужное количество минерала?

Где его обрабатывать?

Из каких средств оплачивать неизбежную подсобную работу?

Урановая смолка, таящая в себе полоний и радий, — минерал очень дорогой.

Находчивость заменит им деньги. По соображениям обоих ученых, после извлечения урана из минерала те ничтожные количества полония и радия, которые в нем содержатся, должны оставаться в уже обработанном сырье. Следовательно, ничто не мешает им обнаружиться в отбросах, и если необработанная урановая смолка стоит очень дорого, то ее отходы после извлечения урана стоят гроши. А если попросить у австрийского коллеги рекомендацию к директору рудников Иоахимсталя, то не удастся ли получить большое количество этих отбросов по доступным ценам?

Все это просто, но надо еще подумать.

Необходимо закупить сырье и оплатить перевозку до Парижа. Пьер и Мари позаимствуют нужную сумму из своих весьма скромных сбережений. Они не так наивны, чтобы просить на это средства у правительства. Хотя оба физика находились на верном пути к огромному открытию, но, если бы они обратились к университету или правительству с просьбой о вспомоществовании на покупку отходов от переработки урановой руды, им рассмеялись бы в глаза.

А можно ли найти, хотя бы в многочисленных зданиях Сорбонского университета, подходящее место для работы и предоставить его супругам Кюри? Видимо, нет! После напрасных ходатайств Пьер и Мари возвращаются ни с чем к точке их отправления, то есть к Институту физики, в котором преподает Пьер, к той небольшой мастерской, где нашли себе приют первые опыты Мари. Мастерская выходит во двор, а по другую сторону двора стоит деревянное строение — заброшенный сарай со стеклянной крышей, протекающей во время дождя, — в жалком состоянии. Медицинский

факультет некогда использовал это помещение для вскрытий, но уже с давних пор оно считалось непригодным даже для хранения трупов.

Простой рабочий не стал бы работать по доброй воле в таком месте. Пьер и Мари все-таки пошли на это. У этого сарая имелось свое преимущество: он был так плох, так мало соблазнителен, что никто и не подумал возражать против передачи его в полное распоряжение Кюри. Директор института Шютценбергер, всегда благоволивший к Пьеру Кюри, высказал сожаление, что не может предложить ему ничего лучшего. Как бы то ни было, но лучшего он не предложил, а супруги, довольные уже тем, что не очутились на улице со всем своим оборудованием, благодарили, уверяя, «что это устроит дело, что они приспособятся».

Пока они входили во владение своим сараем, пришел ответ из Австрии. Вести добрые! Вопреки обыкновению, отходы, полученные за последние время при извлечении урана, еще не были вывезены. Ненужный производству материал ссыпали в кучу у рудника на пустыре, поросшем сосняком. Благодаря посредничеству профессора Зюсса и Венской Академии наук австрийское правительство в качестве владельца этого государственного завода постановило отпустить безвозмездно тонну отходов в распоряжение двух лунатиков в науке, уверяющих, что эти отбросы им необходимы. Если понадобится большее количество такого материала, рудник уступит его на самых выгодных условиях.

Однажды утром большая конная повозка, вроде тех, что развозят уголь, остановилась на улице Ломон, перед Институтом физики. Об этом известили Пьера и Мари. Без шляп, в лабораторных фартуках они бегут на улицу. Пьер сохраняет обычное спокойствие, но Мари, увидав рабочих, выгружающих мешки, не может скрыть свою радость. Это же урановая руда, ее урановая руда!

Лихорадочно волнуясь от любопытства и нетерпения, Мари не в состоянии ждать, ей хочется сейчас же вскрыть какой-нибудь мешок и взглянуть на свое сокровище. Разрезает бечеву и расправляет грубую парусину. Запускает руки в бурый, тусклый минерал с примесью хвойных игл.

Вот где таится радий! Вот откуда будет извлекать его Мари, хотя бы ей пришлось переработать гору этого вещества, похожего на дорожную пыль.

(Е. Кюри «Мария Кюри». М., 1967)

Ф. Содди

ОПЫТЫ С РАДИЕМ

Энергия излучения радия. Из того небольшого количества бромистого радия, которое некоторые химики, работая из любви к делу, успели извлечь из смоляной руды, к моему счастью, на мою

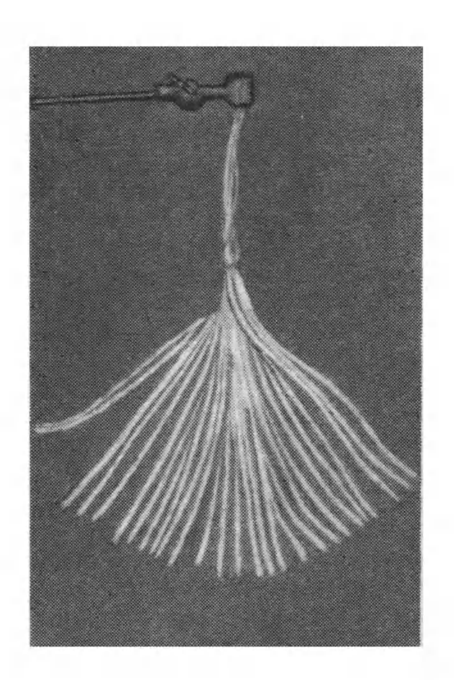




Рис. 55. Шелковая нить, заряженная электричеством.

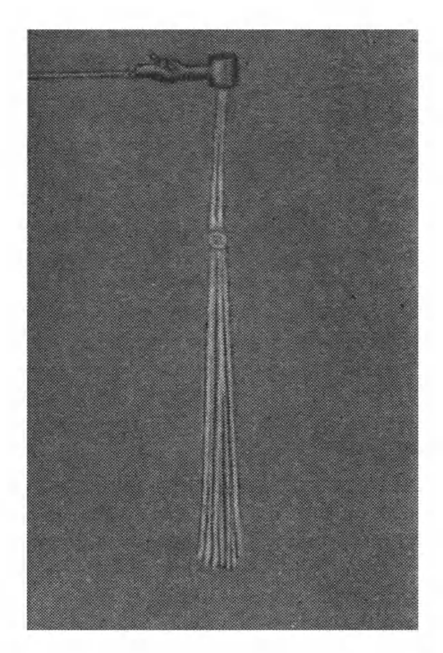


Рис. 56. Эта же нить, разряженная радием.

долю пришлось около шестидесяти пяти миллиграммов. В темной комнате радий в коробочке едва ли будет виден вам, так как лучи его сами по себе не действуют на невооруженный глаз, но если я поднесу к нему несколько кристаллов флуоресцирующего вещества, платиново-синеродистого бария, то вы увидите, что эти кристаллы сейчас же начинают светиться прекрасным зеленым цветом. Очень удобен для этих опытов обычный флуоресцирующий экран для икс-лучей, который представляет собой просто кусок картона, покрытый тем же флуоресцирующим веществом (платиново-синеродистым барием) в виде порошка. Когда я помещаю тонкие листки металлической фольги между радием и кристаллами, то вы видите, что их яркость уменьшается весьма мало; можно даже положить несколько серебряных полтинников один на другой, не задержав все-таки всех лучей радия.

Фотографическое действие этих лучей видно на фотографии; по фотографической пластинке, обернутой в черную бумагу, медленно водили, как карандашом, маленькой трубкой, содержащей небольшую долю грамма бромистого радия, а затем пластинку проявили, не выставляя на свет.

При помощи чувствительных термометров можно было бы также показать, что это небольшое количество радия всегда на несколько градусов теплее окружающего воздуха. Количество теплоты, ис-

пускаемой, например, вот этим незначительным количеством радия, само по себе, разумеется, крайне ничтожно, но в сравнении с количеством вещества, которым оно производится, оно поистине громадно. Точные опыты показали, что десять миллиграммов радия дают около одной калории в час.

Чистый бромистый радий состоит по весу приблизительно из двух третей элемента радия и одной трети элемента брома. Таким образом, тридцать миллиграммов бромистого радия дают около двух калорий в час. Этот образец в тридцать миллиграммов бромистого радия находится в моих руках уже четыре года, и выделение энергии из него шло непрерывно день и ночь с неизменной скоростью.

Простой расчет показывает, что за это время им было отдано около 70 000 калорий. Чтобы составить себе представление о том, что это значит, рассмотрим количество энергии, получаемой при горении угля. Уголь того же веса, что и этот бромистый радий, при полном сгорании дал бы только около 250 калорий, так что уже за время нахождения в моих руках этот радий дал энергии почти в триста раз больше, чем сколько можно было бы получить от такого же веса угля. Но уголь уже не уголь, когда он сгорел и исчез. Пушечный порох и динамит раз взорвавшись и отдав накопленную энергию, перестают быть порохом и динамитом, на их месте остаются несгораемые и невзрывчатые твердые тела и газы, из которых нельзя больше получить энергии. А вы видите, что этот радий сегодня так же активен, как был всегда. До сих пор самые тщательные измерения не могли открыть ни малейшего изменения радиоактивности радия с течением времени.

(«Радий и его разгадка», 1910)

А. Н. Кривомазов

НЕСХОЖИЕ БЛИЗНЕЦЫ

В январе 1913 г. научный мир облетела сенсация. В течение месяца в разных странах были опубликованы научные статьи, авторы которых настойчиво утверждали: в каждую клетку конца периодической системы нужно поместить несколько радиоактивных элементов[1]. И не просто несколько, а только химически неотделимые радиоэлементы, хотя атомная масса и физические свойства этих радиоэлементов были различны. Английский химик Ф. Содди, которого за это открытие наградили Нобелевской премией, предло-

[1] К 1913 г. учеными было открыто около 40 радиоактивных элементов, впоследствии названных естественными радиоэлементами, самым тяжелым среди которых был уран, самым легким — свинец. В периодической таблице в то время между свинцом и ураном пустовало только 7 клеток.

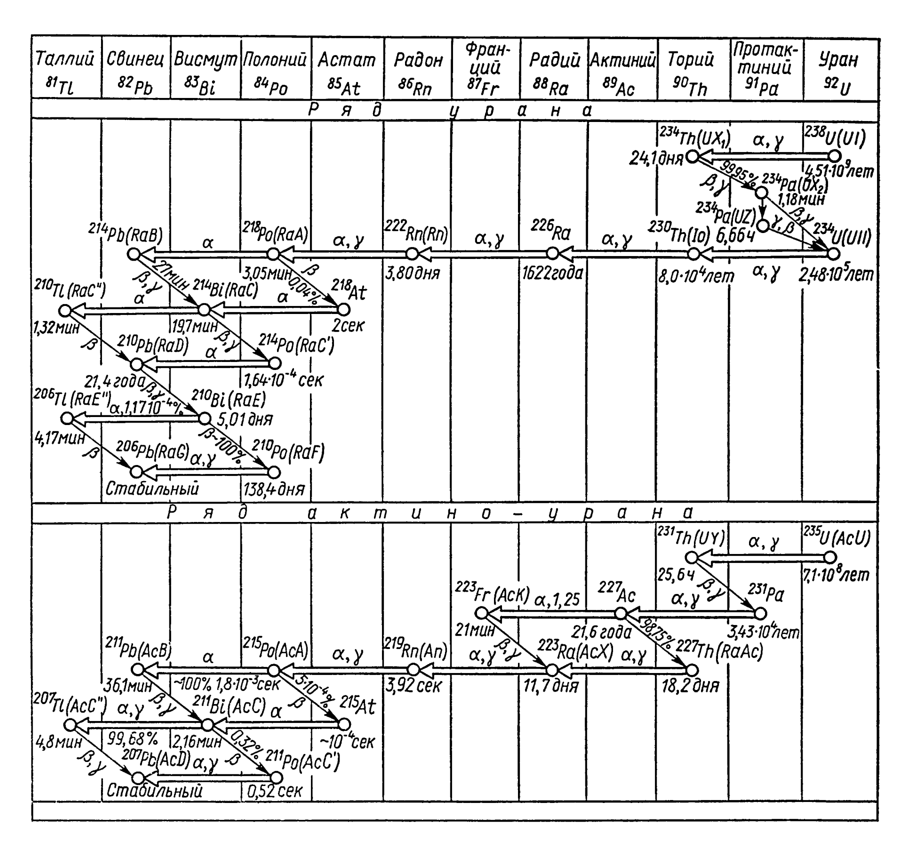


Рис. 57. Естественные радиоактивные ряды

жил называть такие химически неотделимые элементы изотопами. В переводе с греческого это слово буквально означает «одинаково местные»[1]. Следовательно, изотопы данного элемента должны занимать в таблице Менделеева одно место.

Первоначально явление изотопии было установлено для радиоактивных элементов от полония до урана, т. е. для самых тяжелых представителей периодической системы. Но в том же 1913 г. соотечественник Ф. Содди, выдающийся физик Дж. Томсон, доказал, что и стабильные элементы могут иметь изотопы! Он продемонстрировал это на примере неона, расположенного в начале таблицы Д. И. Менделеева. А вскоре ученик Дж. Томсона, крупнейший английский физик Ф. Астон с помощью изобретенного им удивительного прибора масс-спектрографа «обошел» всю периодическую систему в поисках изотопов у других элементов. И что же? Ф. Астон об-

---

[1] Объяснение Э. Резерфордом изотопии см. в статье «Как увидеть невидимое».

наружил явление изотопии почти у всех известных химических элементов.

И наконец, полной неожиданностью явилось открытие итальянского физика Энрико Ферми, который при облучении нейтронами ряда стабильных элементов периодической системы получил радиоактивные атомы этих же элементов, т. е. открыл радиоактивные изотопы стабильных элементов. За это открытие ядерных реакций, ведущих к созданию искусственных изотопов, Э. Ферми был награжден в 1938 г. Нобелевской премией. Однако объяснение это явление получило не сразу, хотя многие исследователи догадывались, что причина изотопии кроется в различном строении ядер атомов данного элемента.

Как же объясняет изотопию современная физика? Почему же у этих химических близнецов так несхожи физические свойства?

Изотопами называются разновидности атомов химического элемента, имеющие различные массовые числа A, но обладающие одинаковым зарядом ядра Z. В ядрах изотопов одного элемента содержится всегда равное число протонов (Z), а число ядерных нейтронов $A - Z = N$ может меняться в небольших пределах в зависимости от массового числа.

Самый обычный свинец, из которого можно отлить фигурку или грузило для удочки, имеет несколько изотопов. В ядрах изотопов свинца всегда 82 протона ($Z = 82$), а вот число нейтронов может меняться: атомы свинца с массовым числом 206 имеют 124 нейтрона, с массовым числом 207 — 125 нейтронов, и так далее.

Изотопы данного химического элемента отличаются друг от друга атомной массой, составом ядра и ядернофизическими свойствами, но все они имеют равный заряд ядра и одинаковое строение электронной оболочки, следовательно, химические свойства и зависящие от электронной оболочки физические свойства (атомный спектр) у них почти тождественны. Например, оба изотопа водорода — протий, имеющий в ядре один нейтрон, и дейтерий, имеющий в ядре два нейтрона, дают одинаковые спектры, но точки плавления и кипения у этих изотопов и их соединений различны. Поэтому, чтобы подчеркнуть их полное химическое тождество, все изотопы данного химического элемента обозначают символом этого элемента, причем вверху слева от символа помещают массовое число A, внизу слева — порядковый номер Z, а вверху справа — число ядерных нейтронов N:

$${}^{A}_{Z}\mathrm{X}^{N},$$

где X — символ элемента, например:

$${}^{114}_{50}\mathrm{Sn}^{64}, \quad {}^{208}_{82}\mathrm{Pb}^{126}, \quad {}^{4}_{2}\mathrm{He}^{2}, \quad {}^{16}_{8}\mathrm{O}^{8}$$

Поскольку символ элемента всегда однозначно отражает заряд ядра атома, а число ядерных нейтронов легко вычислить ($N = A -$

— Z), то порядковый номер и число нейтронов часто не указывают. Так, изотопы олова мы можем теперь обозначить проще:

$$\overbrace{{}^{112}\mathrm{Sn},\ {}^{114}\mathrm{Sn},\ {}^{115}\mathrm{Sn},\ {}^{116}\mathrm{Sn},\ {}^{117}\mathrm{Sn},\ {}^{118}\mathrm{Sn},\ {}^{119}\mathrm{Sn},\ {}^{122}\mathrm{Sn}}^{\mathrm{Sn}\,(Z\,=\,50)}$$

В настоящее время в периодической системе Д. И. Менделеева размещены 105 элементов. Для каждого из этих элементов известно по нескольку изотопов. Их число колеблется от единицы до нескольких десятков. Так, у водорода известны три изотопа, у алюминия — шесть, у олова — десять, у полония — семь.

Наша Земля, с ее океанами, горами, растительным и животным миром содержит только около 350 изотопов для 94 элементов. Используя методы искусственной радиоактивности, ученые получили еще около тысячи двухсот ядер уже для 105 элементов. Предполагается, что будет открыто еще (по меньшей мере) столько же изотопов!

Как же ученые разбираются в этом огромном количестве различных ядер? Какие закономерности в свойствах различных изотопов им уже известны? Чтобы понять, чем вызвано такое обилие изотопов при ограниченном числе элементов, нужно рассмотреть свойства ядер.

Мы уже указывали, что ядерный состав и ядернофизические свойства у всех изотопов различны. Важнейшей характеристикой ядра является его устойчивость к радиоактивному распаду. Критерием устойчивости служит отношение числа содержащихся в ядре нейтронов к числу ядерных протонов. Это отношение неодинаково для всех ядер, оно растет с увеличением порядкового номера элемента. Для гелия оно равно единице, а для последнего стабильного изотопа $^{208}\mathrm{Pb}$ — 1,54.

Можно сказать, что у всех стабильных изотопов любого элемента отношение N/Z лежит в строго определенных пределах. Если у ядра отношение N/Z больше или меньше предельных значений, то такое ядро способно к β-распаду. Причем если это соотношение нарушено за счет большего числа нейтронов в ядре, то изотоп будет β^--активным, если же нейтронов в ядре недостаточно, то наблюдается либо β^+-распад, либо K-захват. Интересно отметить, что β^+-распад у естественных радиоактивных изотопов отсутствует.

Другая замечательная закономерность в поведении атомных ядер связана с четностью чисел Z и N. Установлено, что ядра с четным Z имеют больше стабильных изотопов и более распространены в природе, чем ядра с нечетным Z. Наиболее устойчивы ядра с четным Z и четным N (так называемые четно-четные ядра) и, наоборот, наименее устойчивы ядра с нечетным Z и нечетным N (нечетно-нечетные ядра). Все эти свойства атомных ядер стали видны ученым уже в первых систематиках изотопов.

Можно ли наглядно представить все найденные изотопы, а также область существования предполагаемых атомных ядер? Да, мож-

но. Для этого ученые используют нейтронно-протонную диаграмму. По оси ординат откладывают число ядерных нейтронов, по оси абсцисс — число ядерных протонов. Тогда любое существующее или предполагаемое ядро атома на этой диаграмме будет обозначено точкой. Стабильные изотопы здесь приближенно можно представить ломаной ступенчатой линией. Ядра, лежащие над этой кривой, способны к β^--распаду. В таких ядрах происходит распад нейтронов n по схеме:

$$n \rightarrow p + \bar{e} + \tilde{\nu},$$

здесь $\tilde{\nu}$ — антинейтрино, p — протон, $\bar{e}$ — электрон.

Образующееся новое ядро принадлежит элементу, который занимает в периодической системе элементов одну клетку вправо от родоначального β^--активного элемента, т. е. заряд нового ядра стал больше на единицу, 46% всех изученных ядер подвержено β^--распаду.

Для того чтобы записать реакцию β^--распада, используя химические символы, нужно помнить, что массовые числа у старого и нового ядер совпадают, порядковый номер нового ядра увеличивается на единицу, например:

$$^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + \beta^-$$

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + \beta^-$$

$$^{241}_{94}Pu \rightarrow {}^{241}_{95}Am + \beta^-$$

Ядра, лежащие под кривой стабильности, могут испытывать либо *К*-захват, либо β^+-распад. При *К*-захвате ядра переходят в область стабильности за счет захвата электрона ядром с ближайшей электронной *К*-оболочки. Очень редко ядро может захватить электрон со следующей *L*-оболочки.

В результате *К*-захвата один ядерный протон нейтрализуется и превращается в нейтрон. При этом порядковый номер элемента уменьшается на единицу. *К*-захват характерен для четверти всех радиоактивных ядер, но среди естественных элементов только три изотопа — ^{40}K, ^{138}La, ^{176}Lu — испытывают *К*-захват.

Если рассматривать *К*-захват на фоне периодической системы, то мы увидим, что этому превращению подвержены элементы второй половины периодической системы ($Z = 45 \div 105$).

При β^+-распаде около 11% известных изотопов испускают позитрон-частицу с массой электрона, несущую единичный положительный заряд (e^+). Почти все β^+-активные изотопы находятся в первой половине периодической системы ($Z < 45$).

Вот как схематически записывается процесс превращения ядерного протона (p) в нейтрон (n):

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu,$$

здесь ν — нейтрино. Как и в случае K-захвата, при β^+-распаде порядковый номер элемента Z уменьшается на единицу. В качестве примера позитронного β^+-распада можно указать на β^+-распад углерода-10:

$$^{10}_{6}C \rightarrow {}^{10}_{5}B + \beta^+$$

Более 10% радиоактивных изотопов подвержены α-распаду. Выбросив α-частицу, которая является ядром гелия, атом теряет 4 единицы массы, одновременно заряд ядра уменьшается на 2. Значит, дочернее ядро разместится в периодической системе через одну клетку влево от материнского ядра:

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + \alpha$$

или можно выразить α-частицу через ядро гелия $^{4}_{2}He$:

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

Нужно отметить, что большинство α-активных изотопов принадлежат элементам конца периодической системы с $Z > 82$.

Внимательное рассмотрение нейтронно-протонной диаграммы позволит нам заметить еще одну важную закономерность в свойствах атомных ядер. При $N = 2, 8, 20, 50, 82, 126$ ступеньки ломаной особенно длинны, на них лежит больше ядер, а при $Z = 2, 8, 20, 50, 82$ эти вертикали несут на себе тоже большие количества ядер, чем соседние значения Z. Эти числа ученые назвали магическими. Чем же объясняется это явление?

Если мы обратимся к диаграмме распространенности атомных ядер в природе, то убедимся в том, что пики на кривых соответствуют ядрам с этими же числами нейтронов и протонов. Это подтверждается и для изотопной распространенности в метеоритных телах. Более того, детальное изучение связи между числом нейтронов и протонов в ядре и устойчивостью ядер показало, что наиболее устойчивы ядра, содержащие по 2, 8, 20, 50, 82, 126 нейтронов и по 2, 8, 20, 50, 82 протонов (так называемые дважды магические ядра):

$$^{4}_{2}He, \quad ^{16}_{8}O, \quad ^{40}_{20}Ca, \quad ^{208}_{82}Pb$$

Эти ядра наиболее часто встречаются в природе. Например, гелий имеет два изотопа, среди них распространенность изотопа гелий-4 приблизительно равна 100%. Среди трех изотопов кислорода наибольшей распространенностью (>99,75%) обладает кислород с массой 16. Если проанализировать изотопный состав кальция, входящего в обычный школьный мел, то окажется, что из девяти изотопов кальция наибольшим значением распространенности обладает дважды магическое ядро — кальций-40. Его распространенность в природе составляет 96,97%. И наконец, вот каковы значения распространенности у трех стабильных изотопов свинца:

$$^{206}Pb — 25,2\%, \quad ^{207}Pb — 22\%, \quad ^{208}Pb — 51,7\%$$

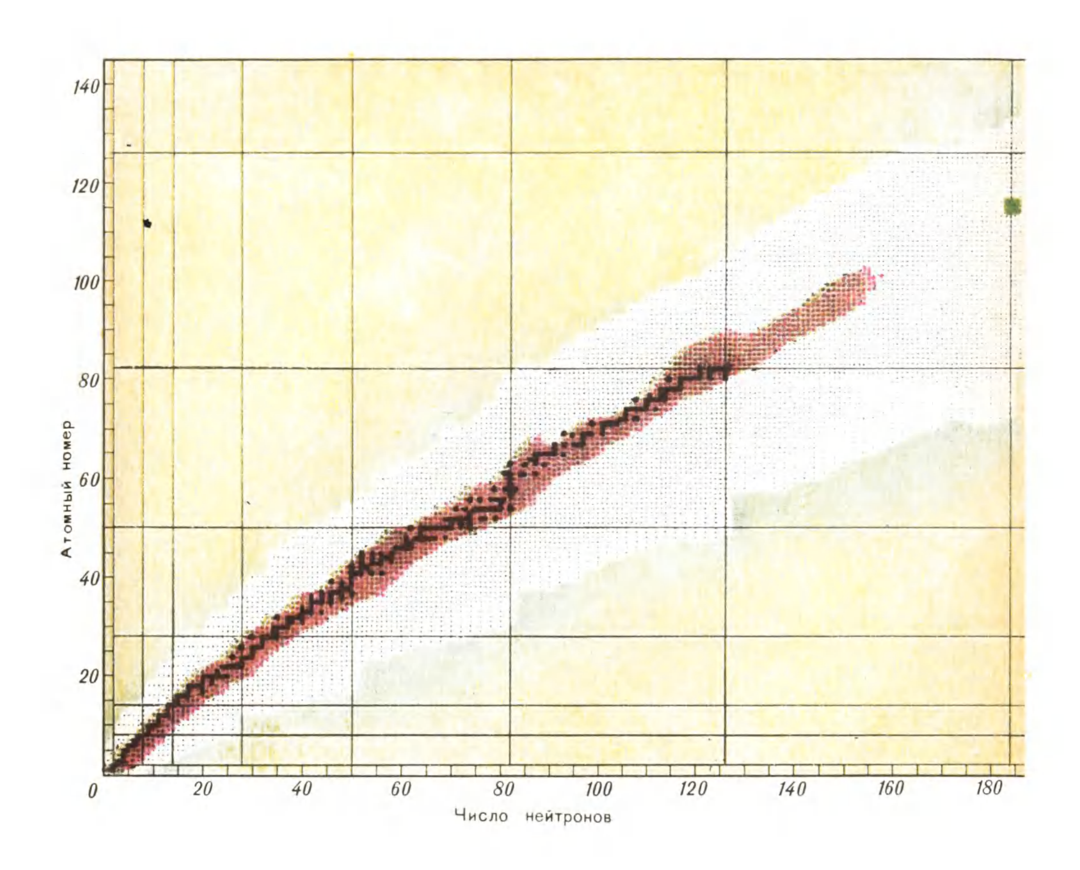


Табл. XI. Нейтронно-протонная диаграмма:
черным цветом изображены стабильные изотопы; красным — все известные изотопы; точки на белом фоне — область предсказываемых изотопов; квадратики — ближайшие предсказываемые островки ядерной стабильности.

Космические частицы
^{14}N → ^{14}C - ^{1}H
^{14}N → ^{12}C ^{3}H
^{40}K
Rn
Горные породы
^{40}K Брызги
Пыль ^{40}K
^{40}K, U, Ra, Th
^{40}K, Ra
Река
^{40}K, U, Ra, Th (почва)
Дождь
Rn
K^{40}, Ra
^{40}K, U, Ra, Th, Rn осадки
Донные отложения
^{40}K, Ra

Табл. XII. Круговорот естественных радиоизотопов в природе.

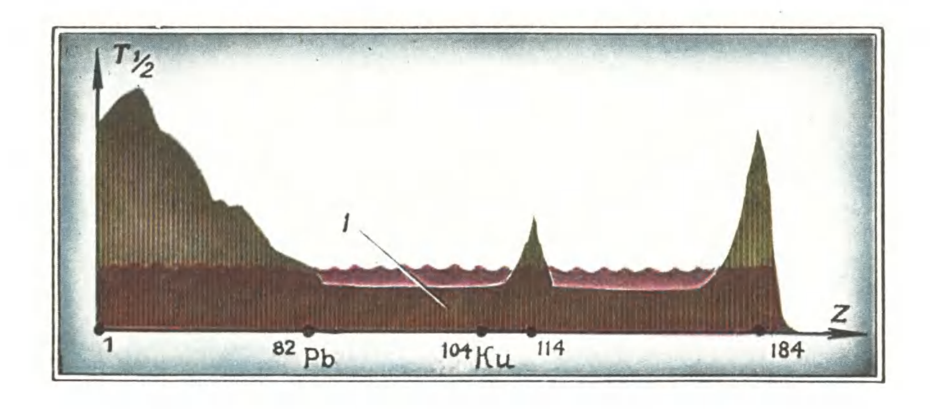


Табл. XIII. Море ядерной неустойчивости и острова ядерной стабильности.

Как видим, распространенность дважды магического ядра ^{208}Pb наибольшая.

Итак, мы рассмотрели ядра с $Z = 2, 8, 20, 82$. Но ядра с $Z = 50$ тоже примечательны: у олова 10 стабильных изотопов! Это рекордное число стабильных изотопов у элемента в системе Д. И. Менделеева. Причина этого кроется опять-таки в магическом числе 50.

Что же помогло ученым объяснить существование магических чисел?

Разгадка оказалась в самом атоме, только не в ядре, а в окружающих его электронных оболочках. Мы знаем, что химическая устойчивость инертных газов обусловлена заполненностью их электронных оболочек. Невольно напрашивается вывод, что атомное ядро тоже имеет оболочечную структуру. Построенная на этой гипотезе модель ядра полагает, что близкие по энергии ядерные протоны и нейтроны (которые иначе называются нуклонами) составляют ядерную оболочку, полное заполнение которой приводит к образованию особо устойчивых ядер. То, что магические числа для нейтронов и протонов одинаковы, служит дополнительным аргументом в пользу этой гипотезы.

Итак, в настоящее время известно более 1600 различных ядер, среди которых около 270 ядер стабильны. Ученые полагают, что с течением времени число известных стабильных ядер будет уменьшаться. Почему? Потому, что совершенствование техники эксперимента позволяет ученым обнаружить слабую радиоактивность изотопов, прежде считавшихся стабильными. Число таких изотопов сегодня уже перевалило за 50. Периоды полураспада (время, за которое количество атомов изотопа уменьшается вдвое) этих ядер очень велики: у ^{209}Bi — $2 \cdot 10^{17}$ лет, у ^{48}Ca — $1 \cdot 10^{18}$ лет, у ^{50}V — $6 \cdot 10^{15}$ лет, у ^{184}W — $2{,}5 \cdot 10^{17}$ лет, у ^{190}Pt — больше $7 \cdot 10^{11}$ лет.

Существует предположение, что все ядра радиоактивны, только радиоактивность ядер так мала, а периоды полураспада так велики, что экспериментально доказать правильность этого предположения невозможно. Это научное предположение так и называется: гипотеза всеобщей радиоактивности. Следует отметить, что современные теоретики имеют больше доводов против этой гипотезы, чем за.

Где же находят применение различные изотопы?

Большая часть радиоактивных изотопов может быть использована в методе меченых атомов. Этот метод состоит в том, что за движением атомов элемента (или его соединений) в различных процессах удается проследить с помощью радиоактивных изотопных добавок, используя различия изотопов в радиоактивности, уровень которой регистрируется измерительной аппаратурой.

Первые меченые атомы были обнаружены в природе: это знакомые нам изотопы химических элементов. Радиоактивные ядра можно «обнаружить» и даже подсчитать с помощью счетчиков. Если же

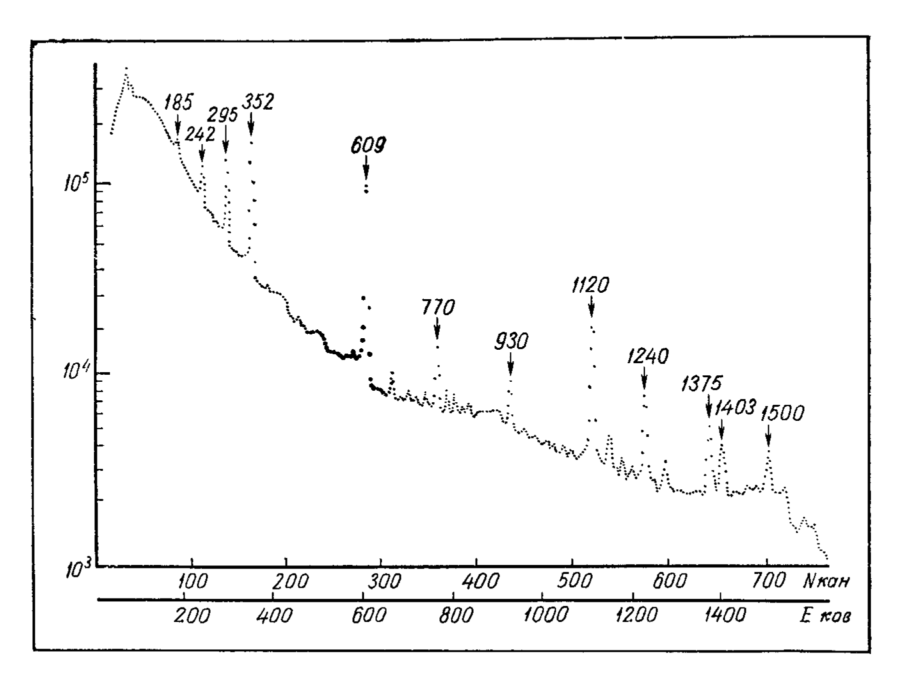


Рис. 58. «Голоса» радиоэлементов в горных породах.

к исследуемому материалу поднести фотопластинку, то радиоактивные атомы оставят свой след — они как бы «распишутся» на ней в своем присутствии.

По мнению выдающегося американского физика Глена Сиборга, возможно, что наибольшая польза, которую человечество извлечет из исследований по атомной энергии, будет связана не с использованием самой энергии, а с широким применением изотопных, так называемых меченых атомов для решения разнообразных проблем.

В медицине метод радиоактивных изотопов позволяет врачам быстро и точно установить диагноз сложного заболевания и назначить пациенту правильное индивидуальное лечение. Например, для выявления злокачественных опухолей можно использовать изотопы: иод-131, или фосфор-32, или золото-198. Что же касается лечения выявленных опухолей, то тут на помощь медикам приходит другой изотоп — бор-10. Оказалось, что введенный в организм бор концентрируется в клетках опухоли в большей степени, чем в окружающей здоровой ткани. После того как в клетках опухоли накопится достаточное количество бора-10, опухоль пронизывают пучком нейтронов. При столкновении с нейтронами ядро изотопа бора-10 расщепляется на два разлетающихся осколка. Поток этих короткопробежных ионов за несколько минут разрушает клетки опухоли.

Добрую службу служат радиоизотопы и геологам. Применение методов, основанных на регистрации естественной или вызванной радиоактивности горных пород, позволяет геологам значительно быстрее (а государству — значительно дешевле) получить информацию об элементном и изотопном составе исследуемых геологических пластов.

В методе естественной радиоактивности горных пород используется способность каждого радиоактивного изотопа излучать только строго определенный, характерный спектр γ-излучения. Такой спектр, подобно паспорту, полностью отражает индивидуальность любого изотопа. Если теперь опустить счетчик γ-излучения в скважину, содержащую смесь радиоактивных изотопов, то мы получим общий спектр — своего рода паспортный стол — всех «живущих» в этой скважине радиоизотопов. Сделав соответствующие приборные поправки, по этому спектру можно рассчитать концентрацию определенного изотопа в толще горной породы, сделать вывод — имеет ли эта скважина промышленное значение. Некоторые разновидности этого метода позволяют проводить прямую оценку концентрации урана в рудном теле.

В станкостроительной промышленности в различных аппаратах для γ-дефектоскопии используются в качестве источников γ-излучения: кобальт-60, цезий-137, церий-144, европий-155, тулий-170. Компактные и надежные, эти аппараты позволяют быстро выбраковывать детали, имеющие внутренние дефекты.

Применение методов радиоизотопии в археологии дало в руки ученых ряд ценнейших, сенсационных историко-научных находок. Речь идет о «радиоуглеродных часах», а точнее — об изотопе углерода ^{14}C. Впервые этот метод был предложен американским физиком В. Либби, и благодаря своей простоте и эффективности, теперь получил широчайшее распространение. Суть его проста Под действием космических лучей в верхних слоях атмосферы непрерывно образуется радиоактивный изотоп углерода ^{14}C:

$$^{14}N + n \rightarrow {}^{14}C + p.$$

В момент своего образования возбужденный ^{14}C соединяется с кислородом, образуя оксид углерода CO_2, который, далее, опускаясь в более низкие атмосферные слои, попадает в клетки растительных и животных организмов, сообщая им свою радиоактивность. Теперь, зная период полураспада ^{14}C и процентное содержание углерода ^{14}C в организме, можно оценивать возраст любого органического вещества. С помощью радиоуглерода был определен возраст деревянного саркофага из гробницы египетского фараона Сезостриса III Для этого от драгоценного ложа отщепили маленький кусочек дерева, который «нашептал» сверхчувствительному счетчику свой возраст. 3750 лет! Историки подтвердили это число.

Д. Н. Трифонов

В ПОИСКАХ ПРИЗРАКОВ

В 1913 —1914 гг., на протяжении всего нескольких месяцев, молодой английский физик Генри Мозли опубликовал две небольшие работы. Они посвящались изучению рентгеновских лучей, испускаемых атомами различных элементов. Путем довольно простых опытов он подтвердил, что основной характеристикой химического элемента является заряд ядра его атома, численно равный порядковому номеру элемента в периодической системе, а не атомная масса, как это считалось на протяжении почти пяти десятилетий после открытия периодического закона. Талантливый английский физик установил и другое, чрезвычайно важное обстоятельство: сколько именно элементов должна содержать менделеевская таблица в промежутке между водородом и ураном — самым легким и самым тяжелым ее представителями. И наконец, закономерности, установленные Г. Мозли, безошибочно указывали, какие химические элементы еще ожидают своего открытия.

Это был элемент с порядковым номером 43, которому в периодической системе отводилось место между молибденом и рутением, непосредственно под марганцем. В ряду редкоземельных элементов зиял пробел, отвечающий элементу 61. Не были известны самый тяжелый щелочной металл и самый тяжелый галоген, чьи порядковые номера равнялись соответственно 85 и 87. Наконец, еще два элемента предстояло обнаружить ученым — семьдесят второй и семьдесят пятый.

Собственно говоря, список Мозли не был для химиков откровением. О том, что в менделеевской таблице еще имеются пустые места, ученые давно догадывались, причем по мере того как периодический закон утверждался все более и более, эта догадка перерастала в уверенность. Сам Д. И. Менделеев был убежден в существовании большинства из этих элементов. Он даже присвоил им временные названия — экамарганец, экацезий, экаиод и попытался предсказать их основные свойства. А эти свойства и впрямь должны были поражать своей необычностью. Так, экацезий должен был плавиться уже при комнатной температуре, а в химическом отношении представлять собой самый активный металл. У экаиода предугадывались свойства галогена, но галогена удивительного, обладающего некоторыми свойствами металла.

Поэтому список незнакомцев, составленный Г. Мозли, скорее прозвучал укором для химиков. Как же так получилось, что целых шесть элементов до сих пор не извлечены из земных минералов?!

Может быть, их очень мало на нашей планете? — спрашивали себя исследователи. — А методы анализа недостаточно чувствительны?

Находились ученые, которые шли еще дальше. Этих элементов по причинам, которых мы пока не знаем, вообще нет в земной коре!— утверждали они. И хотя коллеги упрекали этих ученых в излишнем скепсисе, мы уделим внимание их взглядам. И, как вы сами убедитесь далее, не без оснований. Например, элементы 85 и 87 — экаиод и экацезий — располагались в самом конце периодической системы, в царстве радиоактивных элементов, для которых основная линия поведения — распадаться, и распадаясь, превращаться в другие. Все радиоактивные элементы от урана до полония тесно связаны цепочками радиоактивных распадов, или в так называемые радиоактивные семейства. Таких семейств три; их возглавляют долгоживущие изотопы урана и тория, а заканчиваются семейства стабильными изотопами свинца. Таким образом, уран и торий в конечном счете, распадаясь, превращаются в свинец и на пути этого чрезвычайно долгого превращения образуются, как установили ученые, все промежуточные радиоактивные элементы.

Все, кроме восемьдесят пятого и восемьдесят седьмого. Как ни изощрялись исследователи, им не удалось обнаружить изотопы экаиода и экацезия в цепочках радиоактивных распадов. Простая логика подсказывала вывод: этих элементов вообще нет на Земле.

Однако позвольте: ведь элементы номер 43 и 61 расположены в середине таблицы Д. И. Менделеева; их соседи не радиоактивны и достаточно распространены в природе. Почему же никак не удается заполнить эти пустующие клетки периодической системы? Дерзкая мысль осеняет некоторых ученых: да потому, что эти элементы в силу какой-то природной аномалии радиоактивны и давным-давно распались, превратившись в стабильные соседние элементы. Подобная дерзкая идея кажется уже слишком дерзкой и ни на чем не основанной. Химики начала 1920-х годов не верят в нее, но мы с вами все-таки, как говорится, примем ее к сведению.

Проходит восемь лет со дня появления работ Г. Мозли — и клетка № 72 менделеевской таблицы заполняется. Венгр Георг Хевеши и датчанин Дирк Костер обнаруживают в циркониевых минералах гафний. Минуют еще три года — и немецкие химики Ида и Вальтер Ноддаки открывают семьдесят пятый элемент — рений. Впрочем, супруги Ноддак тут же добавляют: по-видимому, им удалось найти еще одного незнакомца, менделеевский экамарганец, элемент № 43, которому они спешат присвоить название мазурий.

Итак, в 1925 г. лед, как говорится, тронулся. Ибо за океаном, в США, трое ученых — Д. Гаррис, Л. Интема и Б. Гопкинс заявляют, что нет больше пробелов в ряду редкоземельных элементов. Шестьдесят первую клетку периодической системы теперь должен занять иллиний. Для заокеанских химиков — это вдвойне радостное событие, потому что иллиний — первый из элементов, которые были открыты в Новом Свете.

Но не тут-то было: два итальянца Л. Ролла и Л. Фернандес поспешно уведомляют ученый мир о том, что элемент № 61, фло-

ренций, был обнаружен ими годом раньше. Складывается прямо-таки детективная ситуация. Но странное дело: ученые всего мира пытаются подтвердить открытия мазурия и иллиния (или флоренция, все равно, как его называть), но всякий раз их постигает неудача. Годы идут, химические фирмы уже выпустили в продажу гафний и рений, но тщетно было бы искать на полках магазинов мазурий и иллиний. Никому из химиков так и не удается подтвердить сообщения об их существовании в природе.

А как же два других незнакомца — экаиод и экацезий?

...Удивительная экспедиция отправилась в 1925 г. в Палестину. Возглавлял ее английский ученый А Фриенд. Но не памятники седой старины, не библейские предания привлекали его внимание. А. Фриенда интересовали воды Мертвого моря. А море это в самом деле мертвое: концентрация солей в нем столь велика, что даже рыба не может жить в его водах. Но ведь большинство солей в морях и океанах — это соли щелочных металлов и галогенов. Вот как рассуждал Фриенд: если природа удосужилась так сконцентрировать соли в воде Мертвого моря, то, быть может, она сконцентрировала экаиод и экацезий в таких количествах, что эти элементы удается, наконец, обнаружить.

Вы, наверное, уже предвосхищаете результат экспедиции: да, она окончилась неудачей. Ни в одном из сотен образцов воды Фриенду не удалось найти даже намека на присутствие 85-го и 87-го элементов. Деньги, труды, время затрачены впустую, но еще горше — разочарование.

В 1930 г. из Соединенных Штатов Америки доносятся слухи о сенсации. Пока это только отзвуки событий, но проходят считанные месяцы и научные журналы начинают на все лады повторять имя Фреда Эллисона. Этот ученый, оказывается, изобрел новый метод исследования — магнито-оптический, который позволяет обнаруживать в растворах совершенно ничтожные количества элементов. И не только элементов, но и отдельных их изотопов. Словно по мановению волшебной палочки в восемьдесят пятой и восемьдесят седьмой клетках менделеевской таблицы появляются два новых символа элементов, соответствующие их названиям — алабамий и виргиний На протяжении более десяти лет эти символы удерживаются в периодической системе. И не потому, что элементы действительно открыты: вскоре выясняется, что метод Ф. Эллисона порочен в своей основе, что он лишь предоставляет великолепную возможность выдавать желаемое за действительное. Разочарование химиков достигает предела. Пусть себе стоят эти символы в периодической системе, рассуждают химики, что, собственно, от этого изменится?

И с огорчением заявляет Ида Ноддак: «мы стоим перед непонятной проблемой отсутствия в природе целых четырех химических элементов» Шли годы, и физика накопила много сведений о свойствах и поведении изотопов различных элементов. Многие факты удалось подчинить закономерностям. Одну из них сформулировал не-

мецкий физик Иозеф Маттаух в 1934 г. В соответствии с ней сорок третий и шестьдесят первый элементы не могли иметь стабильных изотопов. Тем самым становились бессмысленными их поиски в природе.

Но значит ли, что эти элементы никогда не займут отведенных им клеток в таблице Д. И. Менделеева? Нет, отвечали физики, их можно получить искусственно, путем ядерного синтеза. В начале 20-х годов великий английский ученый Эрнест Резерфорд, обстреляв α-частицами азот, превратил его в кислород. Это был первый шаг на пути искусственного превращения элементов. В 30-х годах ядерная физика имела уже все необходимое, чтобы идти дальше. А само понятие «синтез новых элементов» из области фантазий и гипотез прочно переселилось в область реального.

В 1937 г. родился первый искусственный элемент. Способ его получения нашел отражение в названии: технеций («технетос» по-гречески означает «искусство»). «Крестными отцами» технеция были итальянские ученые Карл Перье и Эмилио Сегре. Всего одной десятимиллиардной долей грамма нового элемента располагали они, но этого количества оказалось достаточно, чтобы изучить основные химические свойства технеция. Сомнений не было: сорок третья клетка периодической системы заполнилась — на этот раз навсегда.

В 1938 г. американские физики Пул и Квили попытались взять реванш за былую неудачу своих соотечественников, провозглашавших в свое время открытие иллиния. Попытка синтеза элемента № 61 как будто увенчалась успехом, но прошло еще семь лет, прежде чем последний редкоземельный элемент перестал быть загадкой.

В истории открытия элементов началась воистину удивительная эпоха: что ни год, то новый элемент. В 1939 г. наступила очередь экацезия — и автором открытия в третий раз стала женщина — французская исследовательница Маргарита Перей. До нее только две представительницы «прекрасного пола» — Мария Кюри и Ида Ноддак — сумели пополнить число представителей менделеевской таблицы. Самое удивительное состояло в том, что франций (такое имя получил элемент № 87) М. Перей обнаружила в земных минералах Лишь позднее его синтезировали искусственно.

И наконец, в 1940 г. перестала пустовать клетка, принадлежащая экаиоду. С полным правом ее занял астат, что значит в переводе с греческого «неустойчивый». Его синтезировали в Америке ученые Э. Сегре, Д. Корсон и К. Маккензи.

Загадка «четырех незнакомцев» разрешилась, и химики могли теперь приняться за изучение свойств технеция, прометия (так был назван элемент № 61), астата и франция. Физики же синтезировали все новые и новые их изотопы и убеждались, что нет среди них долгоживущих. Секунды, минуты, часы, в лучшем случае годы — такие малые промежутки времени отпустила природа для существования этих элементов. Лишь один из изотопов технеция

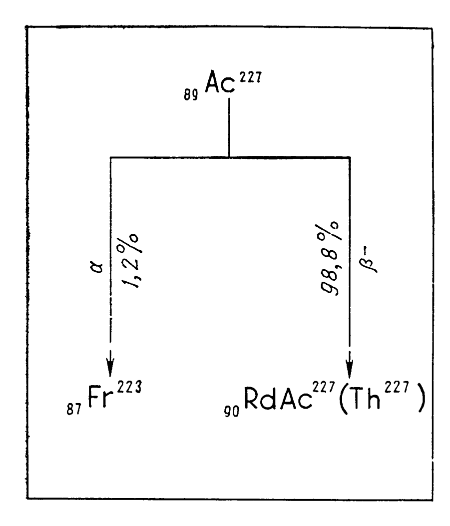


Рис. 59. Схема образования франция.

обладает довольно внушительной продолжительностью жизни — 216 000 лет. Но как это ничтожно мало по сравнению с 5 миллиардами лет существования нашей Земли!

Но вот что любопытно: все эти элементы в чрезвычайно малых количествах присутствуют в земных минералах, и к настоящему времени все они оттуда извлечены. Они постоянно образуются в результате сложных ядерных процессов, протекающих в природе. Например, технеций и прометий возникают благодаря явлению так называемого самопроизвольного деления урана, когда урановые ядра раскалываются на два осколка — ядра элементов, располагающихся в середине периодической системы. Среди них находятся и технеций с прометием.

Еще причудливее способ образования астата и франция. В радиоактивных семействах, о которых мы уже говорили, они находятся не на главных направлениях постепенных превращений урана и тория в свинец, а на боковых ответвлениях. Так, природный изотоп актиния — актиний-227 подвержен β^--распаду, т. е. испускает электрон. В результате он превращается в изотоп своего правого соседа по периодической системе — тория. Но оказывается, актиний-227 может распадаться и другим способом, испуская α-частицу. Тогда-то и рождается франций. Но этот способ распада весьма маловероятен, а потому и франция образуются лишь ничтожные следы. А так как франций живет считанные минуты, то и накапливаться в сколько-либо заметных количествах он не может.

Аналогичным путем образуется и природный астат. Ученые подсчитали, сколько же астата и франция содержится в Земле в данный момент времени. Подсчет дал цифры, интересные, пожалуй, лишь для любителей курьезов: доли грамма. Технеция же с прометием в земной коре и того меньше. Вот чем объясняется удивительная и запутанная история поисков этих четырех элементов. Только современные сверхточные и сверхчувствительные методы исследования позволили зафиксировать их присутствие в земных рудах и минералах.

Любопытно еще и другое: все четыре элемента, о которых мы вам рассказали, нашли важные практические применения, в особенности технеций и прометий.

Г. М. Липкинд

КАК ПОСТРОЕНЫ АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

Нам хорошо известно, что атомы состоят из ядер и электронов. Ядра имеют положительный заряд, а электроны — отрицательный. В модели атома Резерфорда электроны должны вращаться вокруг ядра, так как в противном случае, по закону Кулона, они просто «прилипнут» к ядру. При вращении электронов сила притяжения сообщает им центростремительное ускорение. Но при таком движении согласно положениям классической физики электроны должны непрерывно излучать энергию, и силы, удерживающие электроны на расстоянии от ядра, будут ослабевать. Но ведь атом все-таки устойчив!

Чтобы понять действительную картину, обратимся к интересному опыту, поставленному в 1913 г. немецкими физиками Джеймсом Франком и Густавом Герцем. Между двумя металлическими пластинками — катодом, испускающим электроны, и анодом было приложено напряжение. Его изменяли с помощью реостата. В цепь был включен гальванометр — прибор, показывающий силу тока. В условиях опыта электроны двигались в атмосфере паров ртути. Авторы построили кривую зависимости силы тока I от приложенного напряжения U (рис. 61). Казалось бы, с увеличением U величина I будет только возрастать. Однако при некоторых значениях U, она резко падает. Что же происходит? Напомним, электроны движутся в парах ртути (рис. 62). Пока энергия электронов произвольна, электроны, как шарики, отскакивают от атомов ртути и беспрепят-

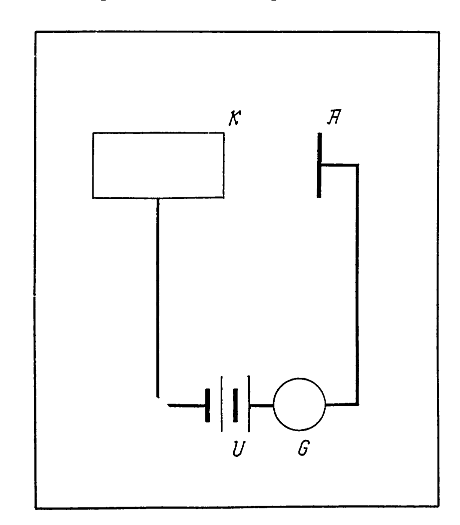


Рис. 60. Схема опыта Франка и Герца.

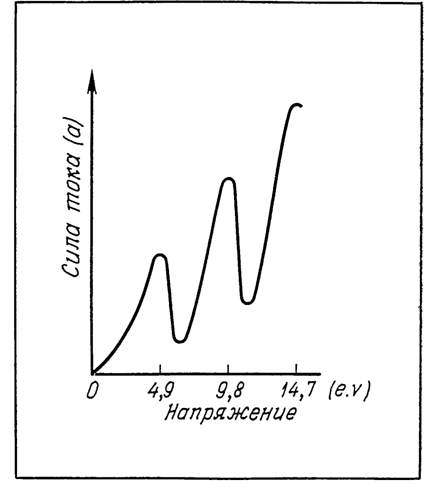


Рис. 61. Кривая зависимости силы тока от напряжения (Франка и Герца).

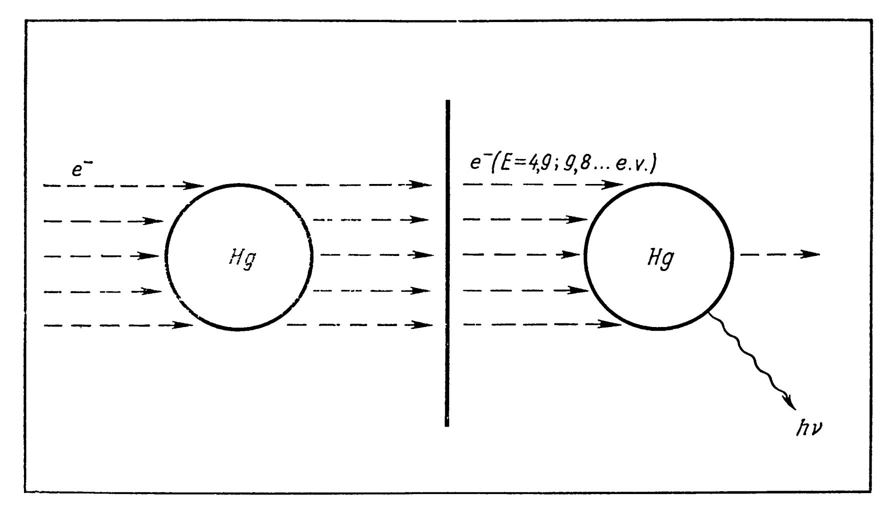


Рис. 62. Два типа столкновения электронов с атомами ртути.

ственно доходят до анода. Но при некоторых значениях напряжения движущиеся электроны, сталкиваясь с атомами ртути, отдают электронам атомов ртути свою энергию и не достигают анода. Ток резко падает. Первый максимум на кривой наблюдается при 4,9 *эв*[1]. Если U становится равным 9,8 *эв*, то электрон отдает 4,9 *эв* одному атому ртути, а оставшиеся 4,9 *эв* — другому, и ток опять резко падает. Пока U не станет равным $n \times 4{,}9$ *эв* (n — целое число), столкновения электронов с атомами ртути происходят упруго. Мы видим, что электроны в атоме могут поглощать только определенные порции энергии. На языке современной физики это означает, что энергетические состояния электронов в атомах дискретны. Рассмотренный нами эксперимент позволяет сделать вывод, что представления классической физики, согласно которым атом должен непрерывно испускать и поглощать энергию любыми порциями, неверны.

МОДЕЛЬ АТОМА, ПРЕДЛОЖЕННАЯ НИЛЬСОМ БОРОМ

Для обоснования факта устойчивости атомов знаменитый датский физик Нильс Бор сформулировал в 1913 г. следующие два постулата о строении атомов:

1. В атоме существуют орбиты, вращаясь по которым электрон не излучает энергию.

2. Излучение и поглощение энергии происходит только при перескоке электрона с одной устойчивой орбиты (энергетического уровня) на другую.

[1] 1 *эв* — энергия, которую получает электрон, пройдя разность потенциала 1 *в*

Подобно изображениям орбиты Луны, движущейся вокруг Земли, на рисунке 63 показаны предложенные Н. Бором электронные орбиты, расположенные вокруг атомного ядра. Значком n обозначены номера орбит. Нильсу Бору удалось рассчитать радиусы r и энергии E наиболее устойчивых орбит в атоме водорода: $r_n = an^2$, $E_n = в/n^2$ (a и $в$ — некоторые постоянные).

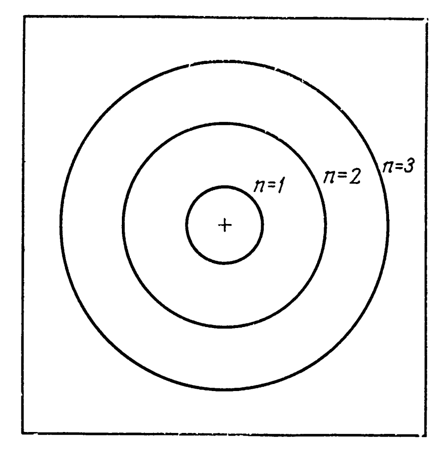


Рис. 63. Электронные орбиты в атоме водорода.

Мы видим, что чем дальше отстоит орбита от ядра, тем меньше энергия атома водорода. Это вполне закономерно, так как энергия взаимодействия двух таких зарядов (кулоновская энергия) убывает с возрастанием расстояния между ними. По формуле Бора можно рассчитать энергию, которую будет испускать атом при переходе электрона с одной орбиты на другую, и сравнить с величинами, которые получаются экспериментально На примере атома водорода было найдено удивительное соответствие этих двух величин, что явилось триумфом теории Бора.

После того как мы рассмотрели опыт Л. Франка и Г. Герца, из которого следует дискретность атомных состояний, представления Н. Бора о строении атомов нам кажутся естественными. На самом деле Л. Франк и Г. Герц поставили свой эксперимент для проверки идей Н. Бора. Постулаты Бора, так же как и знакомые всем нам аксиомы геометрии, не были получены теоретически. Они результат гениального предвидения, позволившие объяснить целый ряд опытных фактов.

ПОЧЕМУ ВО ВТОРОМ ПЕРИОДЕ ТАБЛИЦЫ МЕНДЕЛЕЕВА 8 ЭЛЕМЕНТОВ?

Наверное, вы уже обратили внимание на своеобразное изменение числа атомов в периодах таблицы Д. И. Менделеева — 2, 8, 18, 32...

Теперь наша задача понять, что этот ряд чисел не произвольный, а строго закономерный.

Выше мы отметили, что уровни энергии в атоме дискретны (или квантованы) и определяются числом n — номером боровской орбиты ($E_n = в/n^2$). Число n также называется главным квантовым числом и может принимать только целые значения $n = 1, 2, 3...$

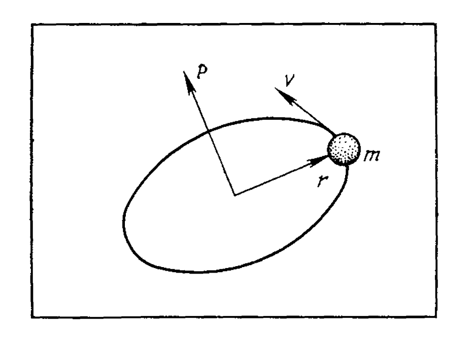


Рис. 64. Орбитальный момент импульса *p*.

Но состояние электрона в атоме характеризуется еще рядом параметров.

При движении электрона по орбите радиуса $\vec{r}$ со скоростью $\vec{v}$ возникает орбитальный момент импульса $\vec{p}$. Для кругового движения — это вектор, направленный перпендикулярно плоскости орбиты и равный произведению массы на скорость и радиус:

$$\vec{p} = m\vec{v} \times \vec{r}.$$

Немецкий ученый Арнольд Зоммерфельд первым высказал идею, что электроны могут вращаться не только по окружностям, но и по эллипсам, в одном из фокусов которых находится ядро (вспомните движение планет в солнечной системе). Орбитальный момент импульса зависит от степени сплющенности эллипса. А. Зоммерфельд предположил, что эллипсы могут быть сплющены не произвольно, а только так, чтобы орбитальное квантовое число l, которое их различает, принимало целые значения: $l = 0,1, 2 \ldots, n-1$ (число допустимых эллипсов не превышает числа n). Так, если главное квантовое число 3, то l равно или 0, или 1, или 2. Эллипсы с одинаковой большой полуосью соответствуют одному и тому же значению главного квантового числа и энергии электронов на таких орбитах равны между собой (рис. 65).

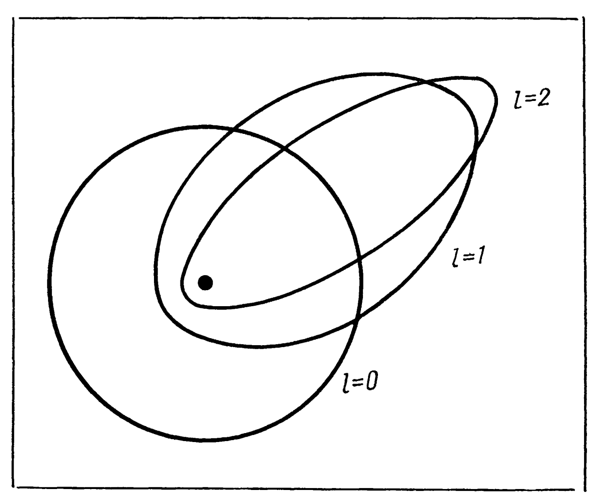


Рис. 65. Формы орбит с различными значениями орбитального квантового числа.

Орбита, по которой в атоме движется электрон, подобна замкнутому витку тока, она, так же как виток тока, в магнитном поле начнет поворачиваться. Однако при изучении поведения атома в магнитном поле было обнаружено, что электронная орбита, а вместе с ней и орбитальный момент занимают по отношению к направлению магнитного поля не произвольные положения, а только такие, при которых проекция орбитального момента пропорциональна целому числу m. Число m называется магнитным квантовым числом и принимает значения от $-l$ до $+l$ $(-l, -(l-1), \ldots -1, 0, +1, \ldots, +l)$, всего $2l+1$ значений. Если орбитальный момент ориентирован по направлению магнитного поля, то $m = +l$, если против, то $m = -l$, а если перпендикулярно, $m = 0$.

Так, электронная орбита, соответствующая числу $l = 1$, принимает только положения, при которых $m = 1$, 0 и -1, если $l = 3$, то возможны ориентации $m = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ (рис. 67). Но квантовых чисел n, l, m еще не достаточно для полного описания состояния электронов в атомах. Для того чтобы объяснить картину, наблюдаемую в атомных спектрах, немецкий ученый Вольфганг Паули в 1924 г. ввел четвертое квантовое число s, которое он назвал спиновым числом. А Джордж Уленбек и Сэмюуэл Гаудсмит по аналогии с вращением Земли вокруг собственной оси при ее движении вокруг Солнца дали наглядное представление спина как момента, возникающего при вращении электрона вокруг собственной оси. Четвертое квантовое число s может принимать два значения $+1/2$ и $-1/2$ в зависимости от ориентации относительно орбитального момента (рис. 66).

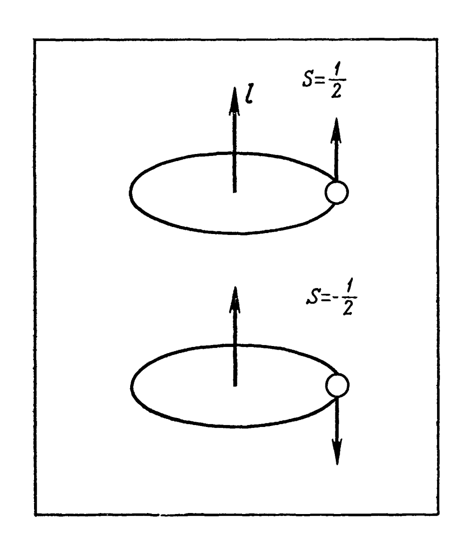


Рис. 66. Две ориентации спинового момента относительно орбитального (стрелкой в центре круга обозначен орбитальный момент Р).

Энергии состояний с одинаковым и противоположным направлением орбитального и спинового моментов различны, именно поэтому спин «выдал» себя в тонких экспериментах. Электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами n, l, m, s.

Теперь посмотрим, сколько различных состояний тогда может быть у электрона, например, на первой и второй боровских орбитах.

Если $n=1$ (1-я боровская орбита), то $l=n-1 = 0, m = 0$, и электроны могут отличаться только спинами ($s = \pm 1/2$), поэтому возможны только два разных состояния. При $n = 2$

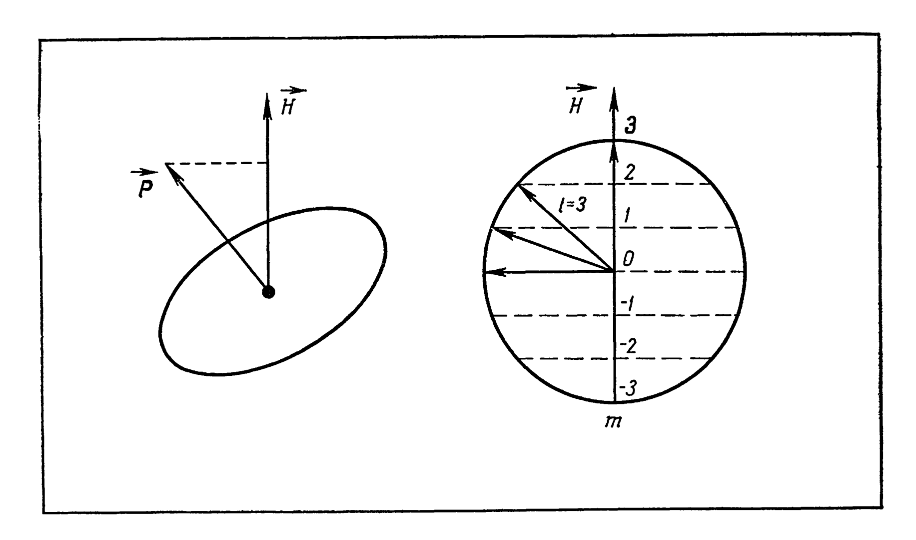


Рис. 67. Ориентация орбитального момента ($l=3$) в магнитном поле.

(2-я боровская орбита) $l=0$ или 1 (от 0 до $n=1$). Но орбитальный момент, характеризуемый $l=1$, во внешнем магнитном поле принимает три ориентации, соответствующие значениям $m = 1, 0, -1$ (от l до $-l$). Теперь мы имеем четыре состояния ($l=0$, $m=0$, $l=1$, $m=1, 0, -1$). Однако при каждом данном значении l и m квантовое число $s = +1/2$ или $-1/2$; в общей сложности при $n=2$ возможно 8 состояний.

Если мы учтем теперь принцип, введенный в науку Вольфгангом Паули, который гласит, что в атоме состояния всех электронов различны, т. е. не существует двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел n, l, m, s, то станет ясно, почему в 1-м периоде таблицы Д. И. Менделеева (где заполняется первая боровская орбита) не больше двух атомов, а во втором периоде — уже 8 атомов. Отметим, что этот принцип был получен Паули не теоретически, а является, так же как и постулат Бора, интуитивным заключением, которое, однако, не противоречит ни одному экспериментальному факту.

Таким образом, число элементов в периоде равно числу электронных состояний при данном квантовом числе n. Нетрудно заметить, что это число легко выразить общей формулой $2n^2$:

$$n=1,\quad 2n^2=2,\quad n=2,\quad 2n^2=8\quad n=3,\quad 2n^2=18 \text{ и т. д.}$$

Элементы II периода имеют внутреннюю оболочку из 2 электронов и внешнюю, содержащую от 1 до 8 электронов. Электронные структуры атомов более удобно представить так:

$$\dot{\mathrm{Li}},\ \dot{\mathrm{Be}}\cdot,\ \cdot\dot{\mathrm{B}}\cdot,\ \cdot\dot{\underset{\cdot}{\mathrm{C}}}\cdot,\ :\dot{\underset{\cdot}{\mathrm{N}}}\cdot,\ :\ddot{\underset{\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot,\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}\cdot,\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Ne}}}:$$

Здесь электроны внутренней оболочки не указаны. Те электроны, у которых отличны только значения спинового квантового числа s ($s = +\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$), а n, l, m совпадают, показаны спаренными точками.

Электроны, изображенные отдельными точками, имеют, кроме того, различные значения l или m, как, например, у углерода.

ЭЛЕКТРОН — ЧАСТИЦА ИЛИ ВОЛНА?

До сих пор мы рассуждали об электроне как о частице, обладающей массой и зарядом. Теперь речь пойдет о волновых свойствах электрона. С первого взгляда это утверждение кажется странным.

Так никто не станет утверждать, что футбольный мяч—это волна. Очевидно, волны обладают рядом свойств, которые отличают их от частиц. Волна характеризуется амплитудой A, длиной λ (расстояние между соседними максимумами), частотой v/λ (это число длин волн в пути, проходимом волной за 1 *сек*). Две встречные волны способны друг друга усиливать или гасить, как показано на рисунке 69 (суммарная волна дана жирной чертой).

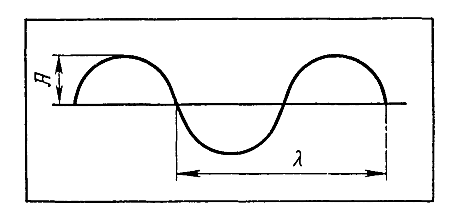


Рис. 68. Параметры волны.

Это явление называется интерференцией. Частицы такими свойствами не обладают. Вторым характерным свойством волны является ее способность огибать препятствия.

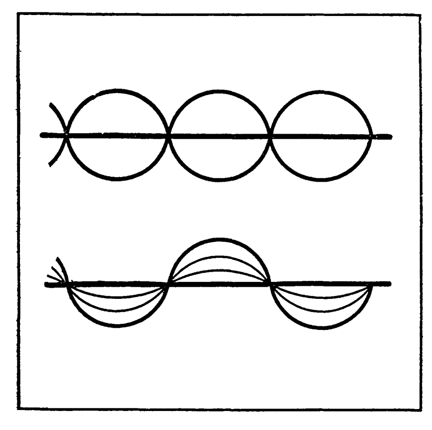


Рис. 69. Усиление и гашение двух волн.

Это явление называется дифракцией. Но дифракция наблюдается тогда, когда размеры препятствий на пути волны близки к ее собственной длине. Если луч видимого света (а свет — это совокупность волн различных частот) пропустить через маленькое отверстие, то на фотопластинке за экраном после проявления мы увидим не черную точку (что было бы при прямолинейном распространении), а чередующиеся черные и белые кольца, так как свет попадает в области, удаленные от центра экрана (рис. 70). Итак,

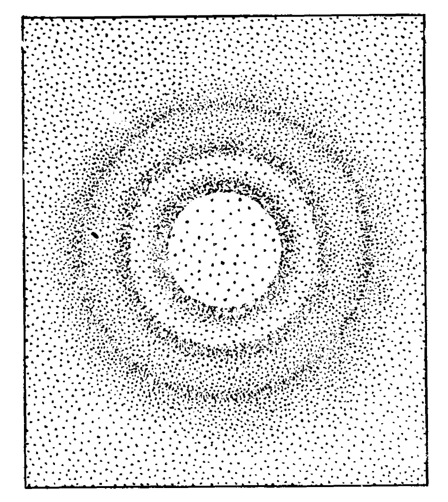


Рис. 70. Дифракция светового луча.

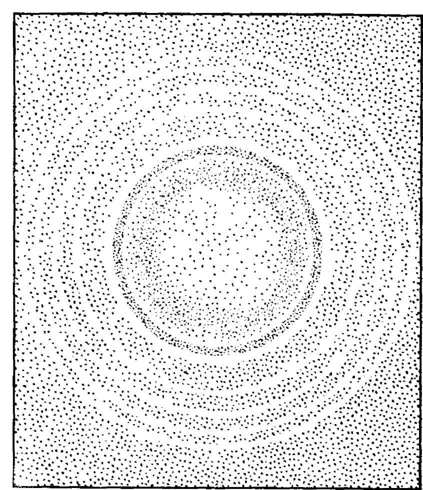


Рис. 71. Дифракция электронного пучка.

если мы наблюдаем интерференцию и дифракцию, то можно утверждать о наличии волн.

В 1928 г. английский физик Дж. Томсон несколько изменил условия подобного опыта, направив на отверстие не луч, а пучок электронов. Такой пучок можно получить с помощью электронной пушки, которая имеется в трубках телевизоров. Электроны, попадая на фотопластинку за экраном, вызывают ее почернение. После проявления фотопластинки исследователь увидел странную картину. Если бы электроны двигались как обычные частицы, то по законам классической механики они попадали бы в центр пластинки. Однако вновь, как и в случае прохождения света через отверстие, мы видим систему черных и светлых колец, т. е. дифракционную картину (рис. 71). Полная аналогия позволяет сделать вывод: в данном опыте электрон ведет себя как волна. Не правда ли, электрон подобен двуликому богу Янусу: он сразу обладает и свойствами частицы, и свойствами волны.

Теперь мы назовем имя, которое часто произносят при упоминании создателей новых представлений о строении атомов. Еще в 1922 г., задолго до описанного выше опыта Томсона, Луи де Броиль выдвинул гипотезу, согласно которой все тела в природе должны обладать корпускулярными и волновыми свойствами одновременно. Он также предложил формулу для длины волны, связанной с движением частицы:

$$\lambda = h/mv,$$

где m — масса частицы, v — ее скорость, а h — так называемая постоянная Планка. По этой формуле легко рассчитать длину вол-

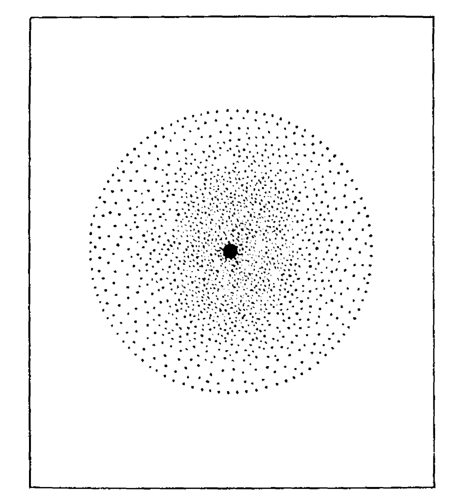


Рис. 72. Электронное облако в атоме.

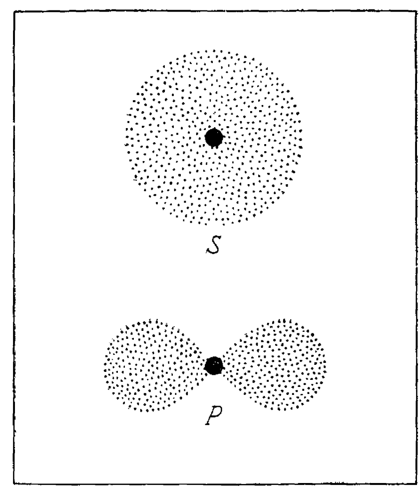


Рис. 73. Форма электронного облака при $l=0(s)$ и $l=1(p)$.

ны электрона. Так, при скорости электрона 100 *см/сек* $\lambda = 1$ *см*. Почему мы никогда не наблюдаем волновых свойств у предметов, которые нас окружают? Длина волны теннисного мяча, летящего через сетку, равна 10^{-32} *см*. Она настолько мала, что обнаружить экспериментально дифракцию и интерференцию таких волн просто невозможно. Поэтому столь слабые волновые свойства макрочастиц мы и не наблюдаем. Но забывать о волновых свойствах микрочастиц нельзя.

Наблюдение дифракции электронов, с одной стороны, указывает на существование электронных волн, а с другой стороны, ставит новые вопросы. Что же такое волна электрона, из чего она состоит? Ответить на этот вопрос в рамках привычных в макромире понятий просто невозможно. Электрон — это элементарная частица, у которой не обнаружена внутренняя структура. Как и раньше, при возникновении трудных вопросов обратимся к эксперименту.

Советские ученые В. А. Фабрикант, Л. Биберман и Н. Сушкин поставили опыт, в котором через отверстие в экране проходил не пучок, а отдельные электроны.

При проявлении фотопластинки наблюдается точка в месте падения электрона. Дифракционная картина, даже слабая, отсутствует, т. е. отдельный электрон — это совсем не обычная волна.

Последующие электроны попадают в самые разные точки пластины, на первый взгляд, совершенно беспорядочно. Но когда пройдет очень много электронов, тогда на экране возникают дифракционные кольца (рис. 71).

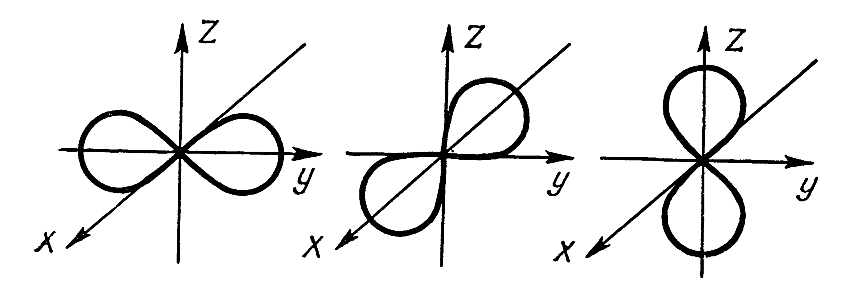


Рис. 74. Ориентация электронных орбит, соответствующих значению $l=1$.

Из этого опыта видно, что, хотя отдельные электроны попадают в любые точки фотопластинки, имеются области, где электроны бывают значительно чаще, и области, которые они избегают, или, иными словами, где найти электрон весьма вероятно или маловероятно[1].

Эксперимент с одиночными электронами доказывает, что вероятность попадания электрона в то или иное место фотопластинки имеет характер, аналогичный дифракционным кольцам, возникающим от обычных волн.

Теперь вам не покажется невероятной мысль, которую высказал еще в 1927 г. немецкий физик М. Борн: электронные волны — это волны вероятности нахождения электрона в тех или иных точках пространства.

В теории Бора электрон движется по круговым орбитам. Но это неверно. Только что мы видели, что ввиду наличия волновых свойств понятие траектории неприменимо к электрону. Если для обычных тел из уравнения Ньютона можно рассчитать положение и скорость в любой момент времени (для этого достаточно знать начальные положения, скорость тела и законы его движения), то для микрочастиц мы можем дать только тогда вероятностное описание.

Электроны не вращаются по замкнутым орбитам, они могут находиться в любых точках вблизи ядра, образуя так называемое «облако», как показано на рисунке 72.

Итак, теперь мы с вами представляем атом как образование, в котором ядро погружено в электронное «облако». Еще раз подчеркнем, что электрон — это частица, и не следует представлять его самого в виде облака. Облако, о котором мы говорим, характеризует форму движения электрона вокруг ядра. Форма облаков или вероятности нахождения электрона в точках атома вычисляется

---

[1] Слово «вероятность» мы часто употребляем. Например, утверждение, что в Москве в июле пойдет снег, каждому покажется неправдоподобным (маловероятным), тогда как предположение, что в этом месяце температура будет выше нуля, — реальным, в значительной мере вероятным.

из уравнения Шредингера, названного в честь австрийского физика Эрвина Шредингера. Оказывается, форма электронного облака зависит от квантового числа l. Если $l = 0$ (электроны в таком состоянии называют s-электронами), облако имеет сферическую форму, а если $l = 1$, то форму гантели, объемной восьмерки (рис. 73). В зависимости от числа m (а при $l = 1, m = 1, 0, -1$) восьмерки ориентированы по осям декартовых координат (рис. 74).

Радиус орбиты электрона, как и сама орбита, не имеет физического смысла.

Однако если условно определить радиус как расстояние от ядра, на котором вероятность найти электрон является самой большой, то оказывается, что это расстояние точно совпадает с величиной радиуса, предсказываемого теорией Бора Таким образом, боровские орбиты определяют наиболее вероятные положения электронов в атомах.

КАК ОБРАЗУЮТСЯ МОЛЕКУЛЫ?

Нас окружает мир молекул. Молекула вещества — группа атомов, которые прочно связаны друг с другом. Она имеет характерные только для этого вещества свойства, т. е. наименьшая частица вещества.

В природе атомы многих элементов сами по себе не встречаются. Так, два атома водорода при нормальных условиях объединяются с образованием молекулы водорода. Этот процесс идет с выделением значительной энергии — 103,4 *ккал/моль*, которая является мерой энергии химической связи в молекуле H_2.

Возникает вопрос, почему молекула водорода более устойчива, т. е. обладает более низкой энергией, чем два отдельных атома водорода. Когда расстояние между двумя атомами достаточно велико (~ несколько ангстремов (Å), 1 Å = 10^{-8} *см*), каждый электрон движется только в поле своего ядра, и энергия взаимодействия между атомами близка к нулю. Но при сближении атомов до расстояния 1—2 Å становится значительным кулоновское притяжение каждого электрона к ядру соседнего атома. Одновременное притяжение каждого из электронов двумя протонами приводит к тому, что энергия электронов, движущихся между двумя ядрами, меньше, чем их энергия в раздельных атомах. Именно поэтому образуется химическая связь в молекуле водорода, существует также электростатическое отталкивание между электронами.

Однако энергия притяжения преобладает над энергией отталкивания. Это связано с тем, что электроны подвижны, движутся по всей молекуле и «избегают» положений, при которых они находились бы близко друг от друга. Другими словами, они «коррелируют» свое движение. Сближение атомов имеет свои границы: на очень малых расстояниях

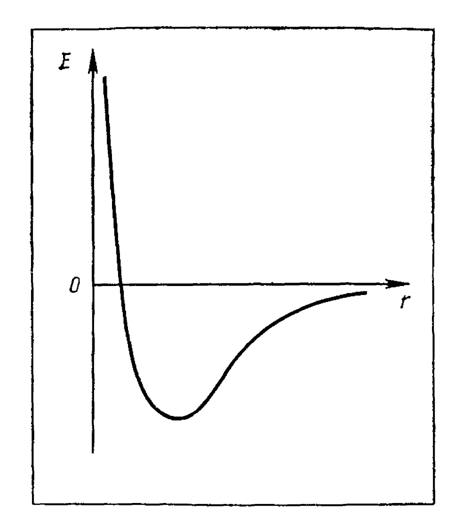


Рис. 75. Кривая потенциальной энергии молекулы.

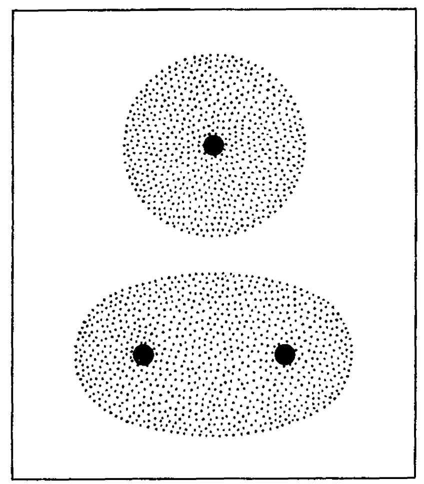
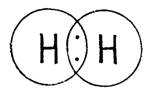


Рис. 76. Электронное облако в атоме водорода и молекуле водорода.

весьма значительны силы отталкивания между положительными зарядами протонов, вследствие чего энергия отталкивания системы при таких расстояниях была бы слишком большой. Энергию взаимодействия двух атомов можно изобразить в виде кривой, которая называется кривой потенциальной энергии молекулы. Минимум на рисунке соответствует расстоянию, на котором силы отталкивания и притяжения уравновешивают друг друга. Это расстояние называется длиной химической связи. В молекуле водорода длина связи 0,74 Å.

Необходимо отметить, что толкование химической связи как обобществление пары электронов между двумя атомами впервые было дано американским химиком Джильбертом Ньютоном Льюисом в 1916 г.

Образующаяся при этом оболочка у каждого атома подобна оболочке инертного газа гелия, которая очень устойчива:



Связь, образуемая парой электронов, находящихся между двумя атомами, называется ковалентной связью. Интересно подчеркнуть, что так как электрон обладает волновыми свойствами и не локализован в атоме (вспомним размазанные электронные облака) и в молекуле, то уже нельзя указать, какому ядру принадлежал электрон до вступления в связь (к первому или второму). В молекуле электроны образуют единое электронное облако и так же, как и в случае атомов, где это облáко мы называли атомной орбитой,

облако называется молекулярной орбитой. Форма молекулярного облака в молекуле H_2 дана на рисунке 76. Мы видим, что при образовании химической связи наибольшая плотность электронного облака находится между двумя ядрами. Так же как на атомной орбите может двигаться только два электрона с противоположными спинами, так и на молекулярной орбите, в соответствии с принципом Паули, не может быть больше двух электронов. Именно поэтому в образовании химической связи участвуют два электрона, а не больше.

Силы химической связи обладают существенными особенностями. Прежде всего эти силы способны к насыщению. Два атома водорода, образовав молекулу (H_2), уже не могут присоединить третий атом водорода. Химические элементы обладают валентностью, т. е. способностью соединиться с определенным числом атомов других элементов. Так как химическая связь образуется за счет обобществления пары электронов по одному от каждого атома, вполне закономерно, что валентность определяется числом неспаренных электронов на внешней оболочке атома в валентном состоянии.

Так, атом водорода одновалентен, атомы азота, фосфора трехвалентны, а атомы галогенов одновалентны.

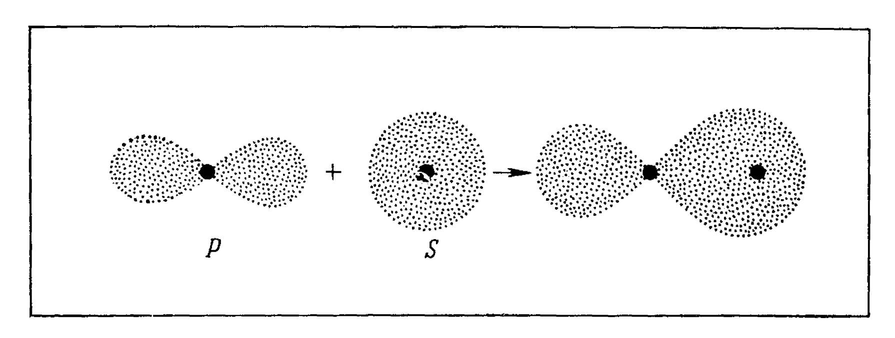


Рис. 77. Образование связи между *s*- и *p*-электронами.

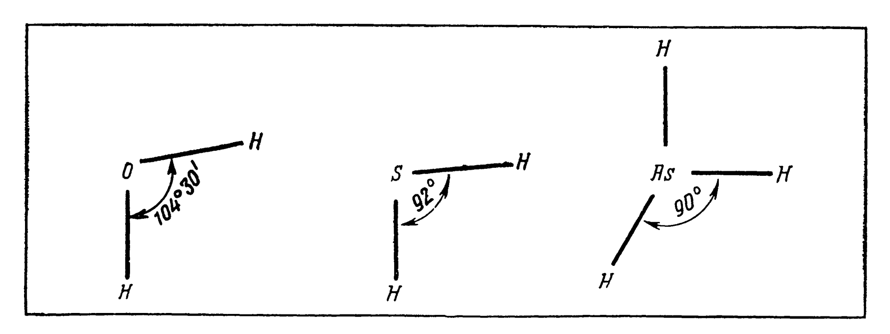


Рис. 78. Направление связей в H_2O, H_2S и AsH_3.

Другим отличительным свойством химической связи является ее направленность. Направление химической связи должно быть таким, чтобы облака электронов, образующих связь, перекрывались в наибольшей степени. Эта идея дает нам ключ к пониманию пространственного строения молекул, их стереохимии. Так, при образовании химической связи между *p*- и *s*-электронами (вспомним, что облако *s*-электрона имеет форму шара, а *p*-электрона — форму гантели) ядро атома с неспаренным *s*-электроном должно находится на оси *p*-орбитали (рис 77). В том случае, если у атома неподеленными являются *p*-электроны, орбитали которых в пространстве направлены под углом 90° (следует вновь обратиться к рисунку 74), то такой атом образует химические связи, угол между которыми близок к 90°. Действительно, в воде, где в образовании связей участвуют две *p*-орбитали кислорода, и в сероводороде H_2S, где в образовании связей участвуют две *p*-орбитали атома серы, углы равны соответственно 104°30′ и 92°. Длина связи H — O меньше, чем у H — S, поэтому из-за отталкивания между атомами водорода валентный угол в воде несколько увеличен. Черточка между двумя атомами в структурных формулах молекул показывает, что пара электронов обобщена между этими двумя атомами.

Трехвалентные атомы с тремя валентными *p*-электронами, например азот, фосфор, мышьяк, образуют молекулы пирамидальной формы с углами при вершине, близкими к 90°. Такое пространственное строение имеют NH_3, NF_3, PH_3, PCl_3, SbH_3, BiH_3, AsH_3 (рис. 78).

ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ. ИОННАЯ СВЯЗЬ

В молекулах, состоящих из двух одинаковых ядер (H_2, F_2, Cl_2), электронное облако симметрично относительно центра тяжести положительных и отрицательных зарядов. В молекулах, построенных из двух разных атомов, электронное облако несимметрично в большинстве случаев, так как одни атомы электрофильны («любят электроны» и притягивают их к себе), а другие нет. Мерой электрофильности является сродство к электрону, которое измеряется энергией, выделяющейся при захвате электрона, при этом образуется анион, например:

$$Cl + \bar{e} \rightarrow Cl^-, \quad \Delta H = -3{,}61 \text{ эв},$$

или

$$H + \bar{e} \rightarrow H^-, \quad \Delta H = -0{,}747 \text{ эв}$$

Атом хлора притягивает электроны гораздо сильнее (энергии выделяется значительно больше), чем атом водорода. Элементы VII группы обладают особенно большой величиной сродства к электрону, поскольку они имеют тенденцию приобретать устойчивую конфигурацию инертных газов.

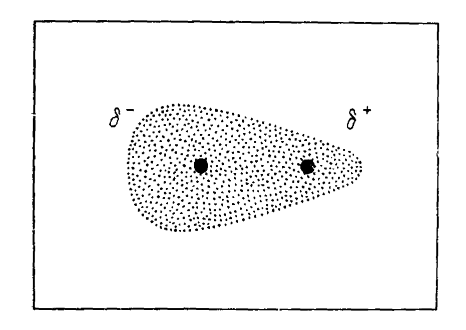


Рис. 79. Электронное облако в полярной молекуле.

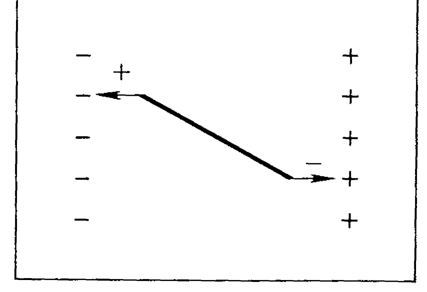


Рис. 80. Полярная молекула между обкладками конденсатора.

В гетеронуклеарных (состоящих из разных атомов) молекулах электронное облако смещается к атому, имеющему большее сродство к электрону, поэтому центры тяжести отрицательных и положительных зарядов не совпадают (рис. 79). Такое смещение обобществленной пары электронов приводит к понижению энергии системы. Рассмотрим, например, молекулу HCl. Здесь около ядра хлора электронная плотность выше, чем около ядра водорода. В этом случае говорят, что молекула полярна, хотя в целом она электронейтральна. Разделение зарядов в HCl схематически можно представить так:

$$H^{+q} — Cl^{-q}$$

Это приводит к возникновению электрического дипольного момента.

Дипольный момент — это вектор $\vec{\mu}$, направленный от центра положительного заряда к центру отрицательного заряда,

$$\vec{\mu} = qR,$$

где R — расстояние между центрами зарядов. Если принять, что центры разделенных зарядов совпадают с ядрами, то R равно длине связи. Величина дипольного момента 10^{-18} эл. ст. ед., так как обычно R измеряется в ангстремах, а заряд — в единицах электронного заряда, равного $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. Для выражения дипольных моментов пользуются единицей, называемой дебай (D),— в честь ученого Дебая, внесшего значительный вклад в изучение электрических свойств молекул, $1\ D = 10^{-18}$ эл. ст. ед.

Является ли молекула полярной или нет, можно узнать по ее поведению в электрическом поле. Если неполярная молекула (H_2) попадает между обкладками конденсатора, то она остается в прежнем состоянии. Наоборот, дипольные молекулы будут ориентироваться вдоль поля, как показано на рисунке 80. Дипольные мо-

Формула молекулы	Дипольные моменты $\mu(D)$
O_2	0
HCl	1,07
HF	1,82
LiH	5,88
KF	8,60

менты некоторых молекул даны в таблице.

Из таблицы видно, что двухатомные молекулы отличаются по степени полярности. Особенно велика полярность молекул, образуемых атомами галогенов и щелочных металлов. Можно представить, что в предельном случае электроны, образующие химическую связь, настолько приближаются к одному из атомов, что этот атом практически становится отрицательным ионом. В общем случае такой перенос электрона изображается схемой:

$$M^{\cdot} + X^{\cdot} \rightarrow M^{+} : X^{-}$$

Атом M отдает электрон, приобретает положительный заряд и становится катионом M^+, атом X получает электрон, приобретает отрицательный заряд и становится анионом X^-.

Реальным примером молекул, состоящих из ионов, являются газообразные хлорид натрия и фторид лития, их формулы:

$$\mathrm{Na}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \quad \text{или} \quad \mathrm{Na^{+}Cl^{-}}$$

$$\mathrm{Li}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}: \quad \text{или} \quad \mathrm{Li^{+}F^{-}}$$

Электронные оболочки ионов Cl^-, F^-, Na^+, Li^+ подобны очень устойчивым электронным оболочкам инертных газов аргона, неона и гелия. На то, что эти молекулы построены из ионов, указывают экспериментальные значения дипольных моментов. Так, в NaCl, где длина связи 2,36Å, значение $\mu_{эксп}$ равно произведению величины электронного заряда на 2,36Å. Если взаимодействие двух нейтральных атомов сопровождается переносом электрона от одного атома к другому, то в таких случаях говорят, что связь в образовавшейся молекуле ионная. Величина электрического заряда иона называется ионной валентностью.

Сила, удерживающая ионы вместе, имеет электростатическую природу. Энергия электростатического притяжения разноименно заряженных ионов определяется по формуле:

$$U = -\frac{q^2}{R}.$$

Однако не следует думать, что, чем меньше R, тем энергия взаимодействия ионов ниже. На очень коротких расстояниях существенным становятся силы отталкивания между заполненными электронными оболочками ионов (рис. 81). Энергия отталкивания обратно пропорциональна R:

$$U_{отталк} = +\frac{B}{R^n},$$

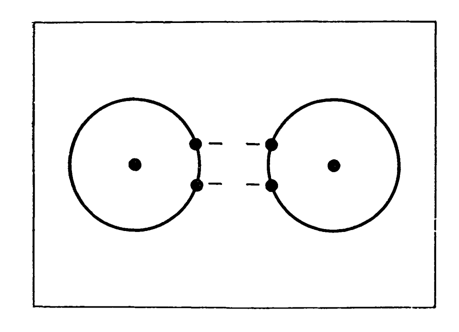


Рис. 81. Взаимодействия между сближенными электронными облаками.

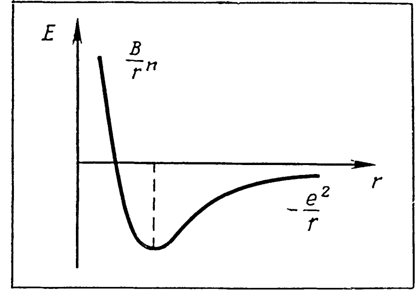


Рис. 82. Кривая потенциальной энергии ионной молекулы.

где $n = 12$; B — эмпирическая константа. Полная потенциальная энергия системы двух ионов выражается в виде суммы энергий притяжения и отталкивания:

$$U = -\frac{q^2}{R} + \frac{B}{R^n}.$$

Кривая потенциальной энергии ионной молекулы дана на рисунке 82. Расстояние в минимуме этой кривой соответствует длине ионной связи R_{min}. При $R > R_{min}$ основной вклад в энергию дает электростатическое притяжение, а при $R < R_{min}$ — отталкивание.

А. Н. Кривомазов

ГДЕ КОНЕЦ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ?

Английский химик Вильям Крукс в 1886 г. писал: «Мы смотрим на число элементов, на их отличительные свойства и спрашиваем себя: случайны или чем-нибудь обусловлены все эти обстоятельства?

Другими словами, могло ли быть только 7, или 700, или 7000 абсолютно различимых элементов, вместо тех 70 (круглым счетом), какие мы обыкновенно признаем теперь? Цифра элементов не оправдывается для нашего разума никакими априорными или внешними соображениями»[1].

Теперь, спустя 87 лет, мы точно знаем, что число известных человеку элементов равно 105. Между самым первым — водородом и последним — сто пятым не может быть неизвестных элементов.

[1] Вильям Крукс. О происхождении химических элементов, пер с англ. под ред. А. Г. Столетова. М., 1886.

Ученые много знают о свойствах элементов конца периодической системы, но они еще не могут сказать точно, элемент с каким порядковым номером окажется последним в таблице Менделеева.

Где же предел системы элементов? На этот вопрос мы попытаемся дать ответ. А вопрос этот имеет долгую историю...

В первой публикации таблицы Менделеева последним, самым тяжелым элементом был свинец (атомная масса 207). Это объясняется тем, что к 1869 г. атомная масса некоторых элементов была измерена неверно. Поэтому в первом варианте периодической системы часть элементов по своим химическим свойствам не соответствовала занимаемому ими месту.

Великий русский химик так и напечатал систему с вопросительными знаками около атомных масс таких элементов.

Глубокий анализ химических свойств ряда элементов позволил Д. И. Менделееву исправить их атомные массы. Уже в 1871 г. последние места в системе элементов занимают торий (первоначальная атомная масса 118, а исправленная — 231) и уран (первоначальная атомная масса 116, а исправленная — 240).

Если бы мы захотели просмотреть издания периодической системы, скажем, за 70 лет после открытия периодического закона, мы бы отметили странную закономерность. Каждое новое десятилетие вносило свои поправки в систему Менделеева, будь то включение только что открытого элемента или целой группы инертных газов. Но все эти изменения касались, главным образом, средней части периодической системы. По-прежнему последним в системе был уран. Но все эти 70 лет ученых волновал вопрос: действительно ли уран замыкает последовательность элементов в периодической системе, или существуют другие, более тяжелые химические элементы?

Казалось, ответ на этот вопрос мог быть получен с открытием радиоактивности. До открытия этого явления элементы тяжелее урана найдены не были. Элементы конца периодической системы ($Z > 82$) радиоактивны. В процессе последовательного радиоактивного распада атомы этих элементов постепенно превращаются в атомы стабильного свинца.

Может быть, зaурановые элементы оказались более короткоживущими и за срок существования Земли (примерно пять миллиардов лет) они распались, превратившись в стабильные или долгоживущие элементы?

Эта гипотеза выглядела очень достоверной, хотя сравнение свойств радиоактивных элементов показало, что самые тяжелые природные элементы — уран и торий — имеют и наибольшие периоды полураспада. Куда большие, чем радий и актиний, полоний и радон.

Поэтому и не было оснований считать, что ближайшие трансураны менее долгоживущи. А их отсутствие можно было объяснить исключительно малой распространенностью зaурановых элементов. Однако поиски их в природе не принесли желаемых результатов.

Первые попытки искусственно получить трансурановые элементы были предприняты в 1934 г. группой итальянских физиков, возглавляемых Э. Ферми. В этих опытах урановые мишени облучались потоком медленных нейтронов.

После облучения в материале мишеней было обнаружено несколько изотопов других элементов, которые отличались высокой радиоактивностью.

Э. Ферми объяснил наблюдаемое явление. Когда ядро урана захватывает нейтрон, то образуется более тяжелый изотоп урана. В нем содержится избыточное число нейтронов, поэтому такое ядро должно быть β^--радиоактивным. Испуская электрон, оно превращается в ядро элемента № 93. Далее, ядро элемента № 93 тоже может испустить электрон, при этом получается ядро элемента № 94.

Для этого процесса Э. Ферми предложил такую схему распада:

$$^{238}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U$$

$$^{239}_{92}U \rightarrow {}^{239}93 + \beta^-$$

$$^{239}93 \rightarrow {}^{239}94 + \beta^-$$

В 1930 г. ученые считали, что следующий за ураном элемент № 93 должен быть химическим аналогом рения, а элемент № 94 — химическим аналогом осмия. Поэтому оба предполагаемых элемента были названы соответственно экарением и экаосмием.

В 1939 г. немецкие физико-химики Отто Хан и Ф. Штрассман показали, что под действием нейтронного облучения ядра урана расщепляются с образованием радиоактивных изотопов элементов со средней атомной массой (образуются изотопы элементов Fe, I, Xe, Cs, Ba).

Это сообщение развеяло веру многих ученых в синтез трансурановых элементов группой Э. Ферми. И все же теперь известно, что Э Ферми действительно держал в руках элементы № 93 и № 94, так как именно эти элементы получаются при бомбардировке урана-238 медленными нейтронами. А на осколки со средней атомной массой расщепляется другой изотоп урана — уран-235, содержание которого в природном уране составляет 0,7%. Так как оба процесса — синтез и деление — идут одновременно, то материал мишени быстро засоряется продуктами деления. Естественно, итальянские физики не смогли выделить изотопы трансурановых элементов, ведь искали они эти элементы в группах рения и осмия, но, как выяснилось позднее, ни девяносто третий, ни девяносто четвертый элемент к этим группам не принадлежат.

Со дня синтеза первого трансуранового элемента прошло более тридцати лет. За эти годы в лабораториях мира синтезировано тринадцать заурановых элементов. Некоторые изотопы этих элементов уже нашли свое практическое применение.

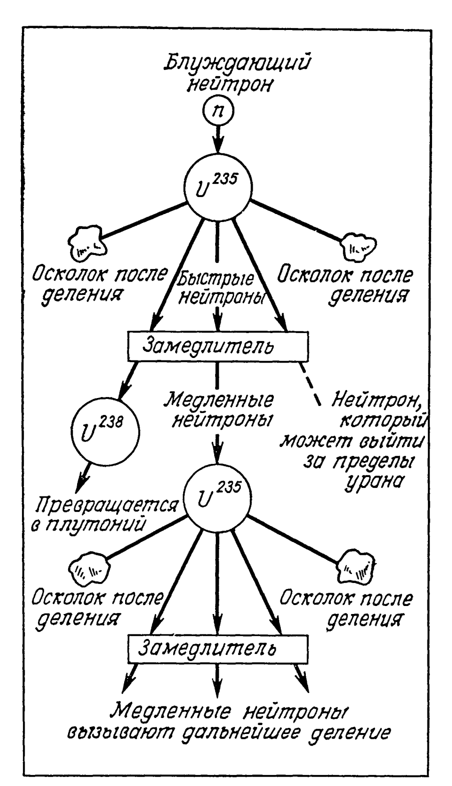
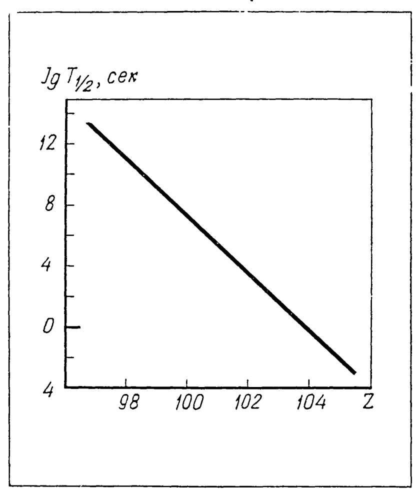


Рис. 83. Деление урана под действием медленных нейтронов.



Рись 84. Уменьшение времени жизни элементов с увеличением их порядкового номера.

Чтобы более четко представить область трансурановых элементов (следовательно, ответить на вопрос, поставленный в заглавии статьи), нужно проанализировать периоды полураспада изотопов трансурановых элементов в различных радиоактивных превращениях.

Из четырех видов радиоактивных превращений, характерных для трансурановых элементов (β^--распад, *К*-захват, α-распад, спонтанное деление[1]), меньше всего способно ограничить число зaурановых элементов β^--распад и *К*-захват. По сравнению с минимальным временем существования атомного ядра (10^{-20} *сек*), период полураспада ядер, претерпевающих *К*-захват и β^--распад, очень велик ($> 10^{-1}$ *сек*). Наряду с этим β^--распад не способен ограничить число трансурановых элементов еще и потому, что он приводит к увеличению порядкового номера элемента на единицу. То же самое следует сказать и в отношении *К*-захвата.

Наибольшую «опасность» для ядер тяжелых элементов ($Z > 103$) представляет спонтанное деление. С ростом *Z* у заурановых элементов заметно уменьшаются периоды полураспада по спонтанному делению. Так, у изотопов с $Z > 100$ периоды полураспадов в миллиарды и более раз короче, чем у ^{238}U. Например, для ^{254}Fm он составляет $0,7 \cdot 10^{-16}$ от периода полураспада ^{238}U.

[1] Самопроизвольный распад атомов элементов с $Z \gg 90$.

У изученных до сих пор трансурановых элементов происходит уменьшение периодов полураспада $T_{1/2}$ относительно процесса спонтанного деления примерно по закону Z^2/A, где Z — заряд ядра, A — массовое число изотопов. Ранее эта закономерность позволила верно предсказывать периоды спонтанного деления у еще не открытых трансурановых элементов. Считалось, что верхний предел для них, полученный с использованием данных механизма спонтанного деления, лежит в области $Z = 114—116$, $A = 280—282$. При этом Z^2/A примерно равно 47. Но уже при Z^2/A приблизительно равным 43—44, т. е. для $Z = 108—110$ и $A = 268—270$, период по спонтанному делению приближается к 10^{-6} *сек.*

При рассмотрении ограничений, накладываемых α-распадом, нужно отметить, что наиболее долгоживущие изотопы трансурановых элементов встречаются среди β-стабильных (устойчивых относительно испускания или захвата электронов) изотопов.

Пока у всех изученных в настоящее время изотопов с $Z > 92$ периоды полураспада по спонтанному делению превышают периоды α-распада. Но с ростом Z роль спонтанного деления растет как Z^2/A. Поэтому мы и не можем категорично утверждать, что нам известен конкретный радиоактивный процесс, ограничивающий число трансурановых элементов. Еще не так давно на этом месте можно было бы окончить нашу статью. Но открытия последних лет по-новому освещают проблему трансурановых элементов.

Ученые предположили возможность существования относительной стабильности у ядер с магическими [1] числами протонов

[1] См. статью «Несхожие близнецы», стр. 267.

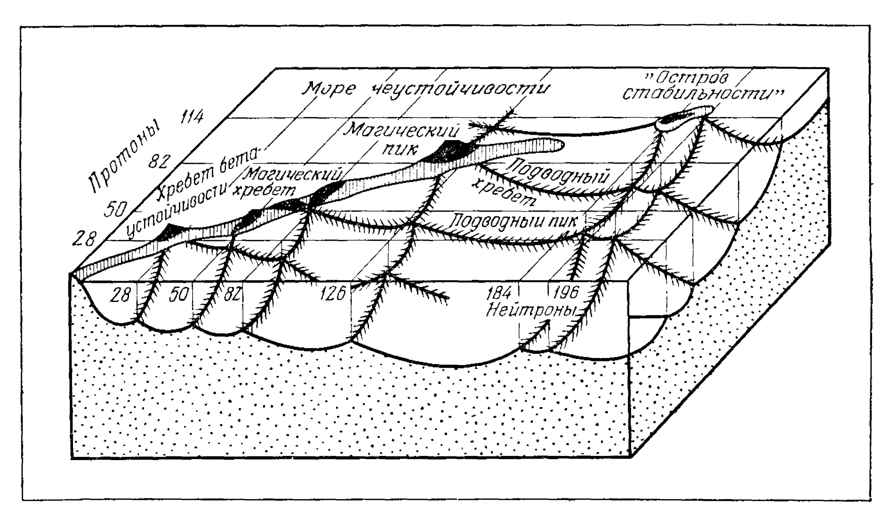


Рис. 85. Известные и предсказываемые области ядерной устойчивости, окруженные морем ядерной неустойчивости.

$Z = 114$, 126, 164, а также для ядер с магическим числом нейтронов $N = 184$. Такие ядра образуют своеобразные островки повышенной устойчивости в заурановой области.

Интересно, что около пятидесяти лет назад идею областей повышенной устойчивости трансуранов предвосхитил немецкий физик Р. Свинне. Он считал, что следующие за ураном элементы должны быть короткоживущими, но трансураны с Z примерно 98—102 и 108—110 могут оказаться сравнительно долгоживущими. Сама идея об областях их повышенной устойчивости была на некоторое время почти забыта, пока современные фундаментальные физико-математические теории не подтвердили вероятность существования таких «островков повышенной стабильности». Правда, они лежат в областях с другими порядковыми номерами элементов, чем те, которые предсказывал Р. Свинне. Расчеты показывают, что периоды полураспадов у таких элементов будут лежать в пределах от нескольких лет до 10^{16} лет.

В настоящее время советские физики ведут поиски сто четырнадцатого элемента в природе. Ожидается, что этот элемент будет аналогом свинца. Не так давно американские ученые окончили программу поисков в природе элемента сто десятого (аналога платины). Ведущие физические лаборатории мира исследуют возможности синтеза сто двадцать шестого элемента. Для его получения предполагается бомбардировать урановые мишени ускоренными ионами урана. При этом ожидается, что полученное ядро с $Z = 184$ мгновенно разделится на два неодинаковых по массе осколка, у одного из которых будет дважды магическое ядро: $Z = 114$ и $N = 184$.

Какие из этих надежд оправдаются, покажет ближайшее будущее.

VIII. ГАЛОГЕНЫ

М. Кучеров

ПОВАРЕННАЯ СОЛЬ

Поваренную соль, конечно, знает всякий, так как наряду с хлебом она является самым обыденным пищевым продуктом, который мы ежедневно по нескольку раз видим на обеденном столе и употребляем на кухне при изготовлении пищи, — отсюда и название «поваренная соль».

Несомненно, что наши предки с незапамятных времен стали употреблять поваренную соль не столько в качестве питательного, сколько в качестве вкусового средства, но теперь мы знаем, что поваренная соль прежде всего является веществом, необходимым для жизни человеческого организма. В организме человека средних размеров содержится немного более 400 *г* поваренной соли, она входит в состав крови и служит для образования в желудочном соке соляной кислоты, необходимой для пищеварения. В один год взрослый человек потребляет примерно около 7 *кг* соли, мировое же потребление ее в пищу составляет более 10 200 000 *т* в год.

Помимо «поваренных» целей, эта соль имеет и разнообразные другие применения и служит исходным материалом для приготовления в заводских масштабах самых разнообразных «химических» продуктов, начиная от невинной соды, которую знает почти всякая хозяйка, и кончая грозными боевыми «удушливыми газами», которые в первую мировую войну погубили тысячи человеческих жизней.

Поваренная соль находится в готовом уже виде в природе, причем в небольших количествах она распространена повсеместно, но особенно много ее содержится в морской воде, в воде так называемых соляных озер и соляных источников, и затем в больших массах она встречается в виде залежей твердой, так называемой каменной соли. Поваренная соль и добывается из морской воды и воды соляных озер и источников — путем естественного или искусственного испарения воды, а из залежей каменной соли, которые обыкновенно находятся под поверхностью земли, — путем выламывания рудничным способом.

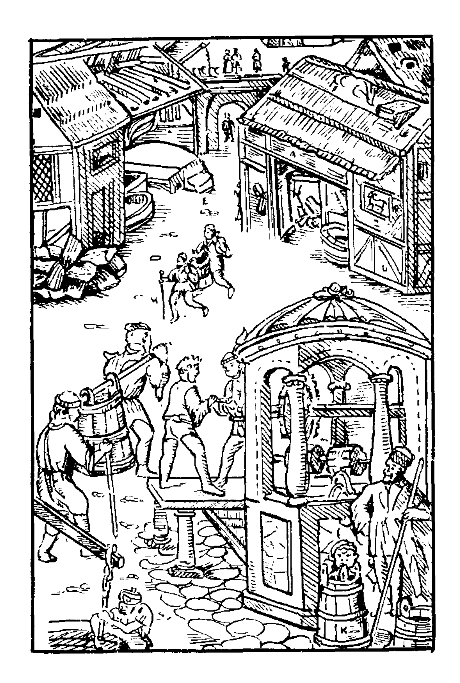


Рис. 86. Старинная солеварня.

Морская вода представляет собой раствор (2—4%) самых разнообразных солей, причем на долю поваренной соли приходится примерно 76%. В литре океанской воды содержится около 26—30 *г* поваренной соли: в закрытых морях меньше, например в Балтийском—4,8 *г*, в Черном море — 15, 9 *г* на литр.

Тратить какое-либо топливо для испарения морской воды с целью добывания из нее соли, конечно, невыгодно; поэтому стремятся эту операцию производить естественным путем. В южных странах для этой цели по берегам устраивают обширные мелкие бассейны, куда весной напускают морскую воду; летом, под влиянием солнечной теплоты, вода постепенно испаряется, и рассол становится все гуще и гуще; постепенно из него начинает выделяться гипс, а затем, когда содержание поваренной соли в рассоле превысит 26,4%, раствор станет насыщенным, из него выкристаллизовывается соль почти в чистом виде.

Поваренная соль, получаемая из морской воды, или так называемая морская соль, особой чистотой не отличается; «самосадка» содержит собственно поваренной соли (хлорида натрия) от 87 до 97%, а в морской соли, получаемой из воды Охотского моря вымораживанием, содержится поваренной соли около 77%.

Большие количества соли доставляют нам соляные озера. На территории СССР имеется большое количество соляных озер. Особенно богатыми запасами соли отличаются озера Эльтон и Баскунчак.

Эльтонское озеро занимает площадь в 205,44 $км^2$, и дно его покрыто пластом поваренной соли толщиной более 5 *м*. Озеро Баскунчак расположено в 53,5 *км* от Волги. Оно занимает поверхность в 190 $км^2$, и на дне его имеется три пласта соли: верхний, ныне разрабатываемый, в 6, 5 и 9 *м*; средний в 2 *м* и нижний — свыше 13 *м*, причем запас соли только в одном верхнем пласте исчисляется примерно в 720 000 000 $м^3$. Зимой озеро покрыто рапой[1],

[1] *Рапа* — насыщенный раствор природных солей. — *Сост.*

весной слой рапы уменьшается до 18,4 *см*, а летом вода испаряется, и рапы почти нет; это обстоятельство облегчает добычу соли, которая ведется здесь 6 месяцев в году. В баскунчакской соли содержится чистой поваренной соли 97—99%.

В местностях с более холодным климатом, например у нас на северо-востоке Европейской части Союза, соль добывается из воды соляных озер и ключей путем выпаривания в соляных варницах. Недостаточно крепкие рассолы предварительно концентрируют (сгущают) в более крепкий рассол, который затем упаривается в котлах на огне. Таким путем получается так называемая выварочная соль. Различные сорта выварочной соли содержат от 79 до 98% поваренной соли.

Наиболее чистая поваренная соль получается из залежей каменной соли, образовавшихся в природе в весьма отдаленные времена путем естественного испарения морской воды. Из иностранных месторождений особенно чистая соль получается в Стассфурте (в Германии). У нас богатейшие залежи каменной соли находятся: около селения Брянцевка в 10,7 *км* от Артемовска, около Славянска, в Илецкой Защите, около Соликамска и во многих местах Кавказа и Сибири.

Каменная соль залегает или в виде пластов, или в виде штоков, т. е. огромных глыб, причем залежи обычно находятся на некоторой глубине под землей и лишь в немногих местах они выходят на поверхность земли (например, в Илецкой Защите). Для добычи каменной соли устраиваются шахты, т. е. вертикальные колодцы, от которых отходят боковые галереи — так называемые штольни и штреки. Соль выламывается при помощи динамитных патронов, нагружается в вагончики, подвозится к шахтам и через них подается наверх.

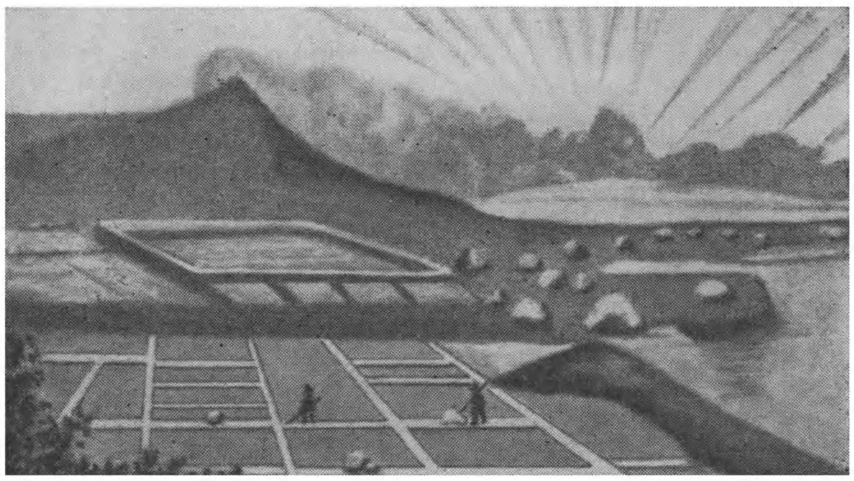


Рис. 87. Бассейны на берегу моря.

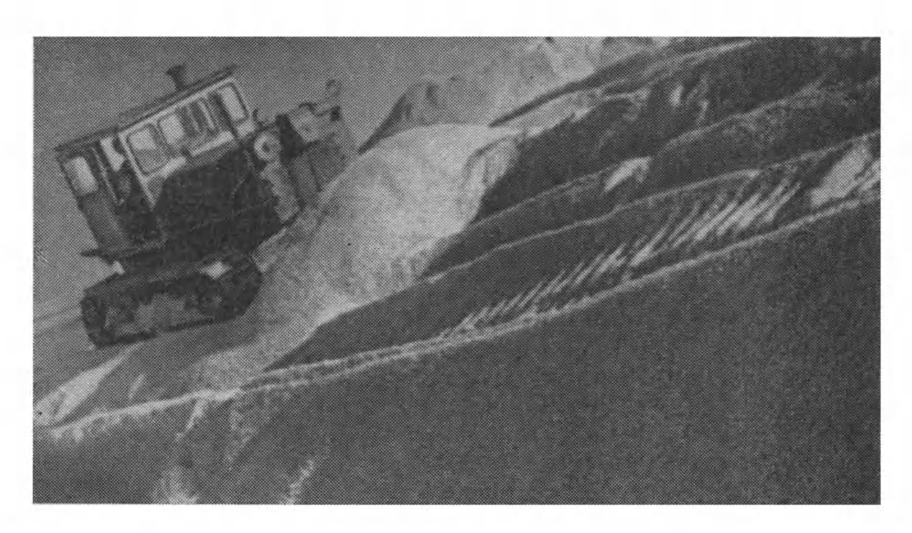


Рис. 88. Соляной промысел.

Если соль содержит землистые примеси, то ее разрабатывают «мокрым» способом, т. е. соль под землей переводится в раствор, который подается наверх и перерабатывается (выпаривается), как и естественные рассолы. Брянцевская соль содержит от 98,5 до 99,5% чистой поваренной соли. Такого же и еще лучшего качества соль (99,8%) получается в Илецкой Защите.

Около рудников обыкновенно устраивают мельницы, на которых производится перемалывание соли.

Глыбы каменной соли легко раскалываются по трем взаимно перпендикулярным направлениям, т. е. параллельным граням куба. При выпаривании растворов поваренная соль кристаллизуется в виде кубов, причем если выпаривание вести при температуре кипения раствора, то получаются мелкие кристаллы; при более медленном выпаривании (при 40—50 °С) получаются более крупные кристаллы. При нагревании до температуры каления кристаллы трещат и рассыпаются благодаря тому, что маточный раствор, заключенный (хотя и в ничтожных количествах) в кристаллах, выделяет водяной пар, который их и разрывает. При температуре красного каления ($t_{пл}$ = 801 °С) соль плавится в бесцветную маслянистую жидкость, которая при белом калении превращается в парообразное состояние ($t_{кип}$ = 1413 °С). При 12 °С в 100 частях воды растворяется 36,9 частей соли. В горячей воде поваренная соль растворяется лишь немногим лучше, чем в холодной (тогда как обычно растворимость солей в воде с повышением температуры значительно повышается).

Наиболее чистые сорта поваренной соли, содержащие лишь небольшую примесь гипса и некоторых других солей, употребляются, как известно, в пищу.

Большие количества соли употребляются для консервирования, т. е. сохранения различных пищевых продуктов — мяса, рыбы, овощей, грибов и т. д. Консервирование солением основано на так называемых антисептических или противогнилостных свойствах поваренной соли, т. е. на способности ее убивать бактерии или микробы, вызывающие гниение веществ растительного или животного происхождения. Поваренная соль, правда, довольно слабый антисептик, развитие гнилостных бактерий прекращается лишь при содержании в продукте 10—15% поваренной соли, но зато она дешева и безвредна для нашего организма, чего нельзя сказать о других консервирующих средствах, например о борной и салициловой кислотах, формалине и др., которые уже сравнительно в небольших дозах вредны для здоровья.

Раствор поваренной соли и квасцов ($^1/_2$ части поваренной соли, 3 части квасцов и 90 частей воды) употребляют в кожевенном производстве.

В мыловаренном производстве поваренная соль употребляется для «высаливания» мыла. Мыло получается при варке какого-нибудь жира или сала со щелочью сперва в виде густой массы, так

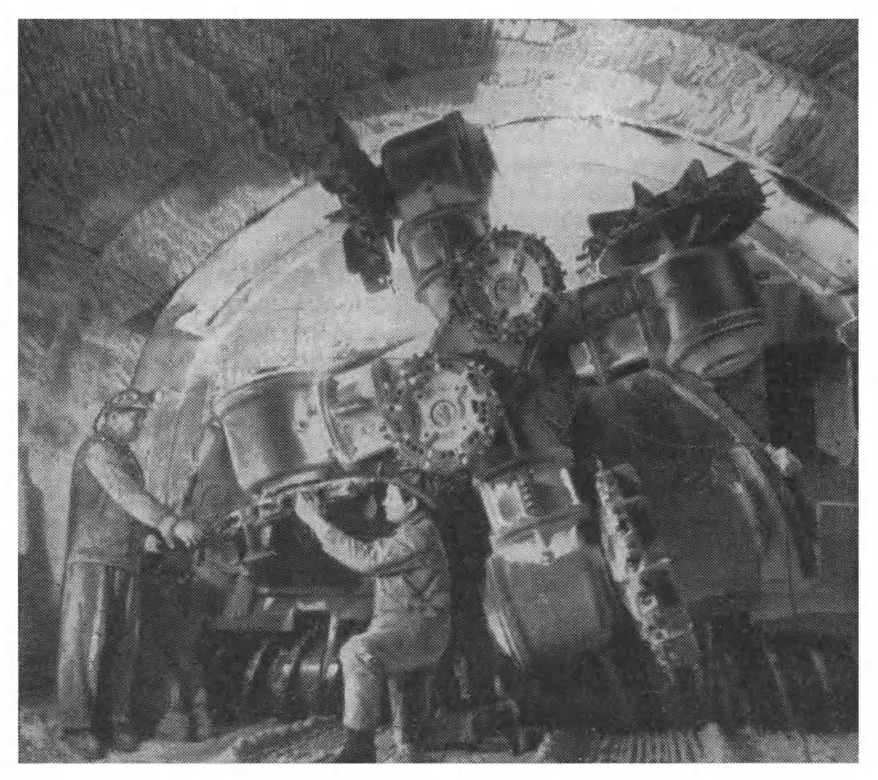


Рис. 89. В современной соляной шахте.

называемого «мыльного клея», представляющего собой смесь мыла и водного раствора глицерина; при прибавлении поваренной соли эта масса разделяется на два слоя: внизу получается водный раствор глицерина и поваренной соли, а наверху собирается голутвердое мыло, которое отделяется и при охлаждении затвердевает.

Поваренная соль употребляется затем для приготовления холодильных смесей. Особенно часто приходится пользоваться холодильными смесями в лабораториях, главным образом химических. В технике же для получения низких температур (для приготовления льда, замораживания мяса и т. п.) существуют специальные холодильные машины, основанные на принципе понижения температуры при быстром испарении сгущенных в жидкость газов, но за отсутствием их можно прибегать к холодильным смесям.

Из поваренной соли мы можем получить натрий, хлор и различные химические соединения, в состав которых входят натрий и хлор. Практически, исходя из поваренной соли, в больших технических масштабах получают прежде всего следующие вещества: едкий натр ($NaOH$), сернокислый натрий, называемый также сульфатом натрия или просто сульфатом (Na_2SO_4), соду, или углекислый натрий (Na_2CO_3), хлорноватистонатриевую или так называемую белильную соль ($NaClO$), хлор, хлористоводородную, или соляную, кислоту HCl, нашатырь, или хлористый аммоний, NH_4Cl и др. Все перечисленные вещества относятся к числу основных продуктов химической промышленности в том смысле, что они употребляются во многих химических производствах и служат в свою очередь исходными материалами для изготовления ряда других веществ.

Производства упомянутых продуктов тесно между собой связаны и осуществляются обыкновенно на одних и тех же заводах, которые для краткости часто называют содовыми заводами на том основании, что большая часть указанных веществ получается попутно при фабрикации соды.

(«Поваренная соль и ее техническое использование», 1933)

Л. Савоненкова

600 СТУПЕНЕК ВНИЗ

В Краковском воеводстве, в Польской Народной Республике, есть небольшой городок Величка. Чем же он удивителен? А вот чтобы узнать об этом, нам с вами придется совершить путешествие.

Как вы думаете, куда? Под землю. Да, да, спускаемся мы с вами в шахту на глубину 139 *м*. И не в лифте, а по деревянным ступенькам. Поскрипывают они под ногами. Иду и иду я по ступенькам вниз, даже ноги начинают уставать, а конца все не видно.

Пришлось пройти так около шестисот ступенек. Наконец дошли до места, с которого начинается путешествие по подземным пещерам. Здесь очень сухо, температура всегда двенадцать градусов тепла. По небольшим переходам идем в одну из пещер. Высокие своды укреплены мощными деревянными балками. Вот так чудо, это не просто пещеры, в них скульптуры, целые скульптурные группы! И все это сделано из соли. Соль то зеленоватого, то серо-черного цвета.

Вот застыл с топориком в руках горняк. Словно оживет сейчас и начнет с нами разговор о том, как много лет назад ему приходилось начинать добычу соли, какие примитивные были тогда орудия производства.

А в другой пещере шагают с фонариками веселые гномы в остроконечных шапочках. Они тоже из соли. В одной из пещер мы останавливаемся перед высеченным бюстом отважного польского генерала Сверчевского. Это был храбрый воин, про которого так и говорили: «Человек, который не кланялся пулям». Наконец мы попадаем в огромный зал, на стенах которого высечены из соли великолепные скульптурные группы. Сверкают в зале огромные люстры. Блестит, как будто его только что навощили, паркет, который тоже искусно сделан из соли. А вот рядом красивый барьер сверкает черно-серым. Не верится, что это соль, а не мрамор. Подошла и лизнула. Соль! Мы же в соляных пещерах! Потом я увидела подземное озеро. Смотрю, стоя на мостике, в воду: а вдруг поднимется из глубин фантастический жюльверновский «Наутилус» и к нам изволит явиться сам капитан Немо?

После того как мы закончили осмотр пещер, нас повели в спортивный зал. В огромный голубой зал, где спортсмены соревнуются, играют в волейбол, в баскетбол, занимаются гимнастикой.

Есть еще и подземный санаторий в одной из пещер. И лечат там людей, которые болеют бронхиальной астмой. Специально по назначению врача спускаются больные на глубину 200 *м* для прохождения курса лечения.

Время уже торопило нас, пора уходить. Вдруг нам предлагают посетить музей, который здесь же, под землей. С радостью соглашаемся.

По залам музея нас ведет гид, симпатичная девушка в шахтерской каске красного цвета. В залах установлены те машины, которые добывали соль давным-давно. Это огромные деревянные колеса с бадьями, бочками. Крутили их и люди и лошади. Вот в одном из залов свисает толстая веревка. Подтягиваясь руками и ногами, горняки поднимались на поверхность. Понимаю, как нелегко давалась людям добыча соли, тяжел был их труд. Зато теперь в Величке в шахтах первоклассное оборудование. Наверное, польским горнякам сейчас, как и нам, трудно поверить, что раньше все делали вручную.

Величка славилась на всю Европу добычей каменной соли в давние времена, славится и сейчас.

Кончается осмотр залов музея. Двигаемся к скоростному лифту. Слышим, как вверху далеко-далеко начинается шум. Стоп! Открываются дверцы лифта, нажим кнопки — и несемся ввысь из глубины веков. Прошло несколько секунд, и дверцы снова открываются. Из дверей с улицы бьет солнце, даже больно глазам после сумеречного света под землей.

(«Пионерская правда», 29 октября 1971)

В. А. Волков

„ОПАСНЫЙ" ЭЛЕМЕНТ

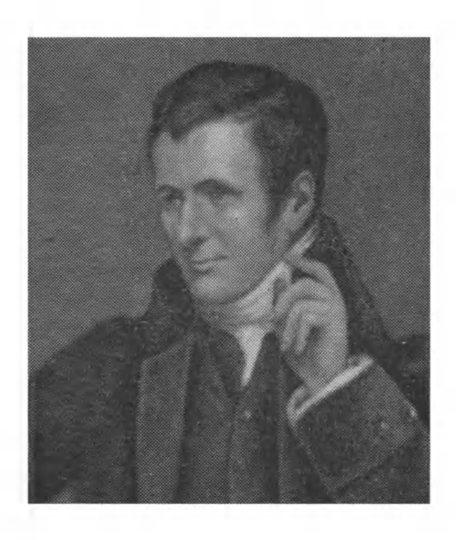
Это произошло во время первой мировой империалистической войны. У города Ипр во Фландрии на Западном фронте образовался «Ипрский выступ», на котором англо-французские войска вклинились в германскую оборону. Чтобы выправить положение, германское командование пошло на преступление. 22 апреля 1915 г., когда небольшой ветер дул в сторону противника, немцы открыли 6000 баллонов с хлором. В течение 5 *мин* образовалось огромное желто-зеленое облако, которое медленно поплыло к англо-французским окопам. Первая в мире газовая атака застала англичан и французов врасплох. Пострадало почти 15 тыс. человек, из них 5 тыс. погибли. По злой иронии судьбы спустя два года, 12 июля 1917 г., в районе того же Ипра немцы применили другое отравляющее вещество — иприт, производное хлора (дихлордиэтилсульфид). Такое опасное применение впервые нашли люди хлору.

С хлором, вернее его соединениями в виде поваренной соли, человечество знакомо уже давно. Археологические раскопки свидетельствуют, что в Прикарпатье начали добывать соль несколько десятков тысячелетий назад, на Кавказе — четыре-пять тысяч лет назад, в горах Пенджаба (Индия) — более трех тысяч лет назад. Издавна был известен способ получения поваренной соли из морской воды. Красочное описание добычи каменной соли в Ливии содержится в сочинениях римского историка Геродота (V в. до н. э.). Однако в свободном состоянии хлор впервые был получен лишь в 1774 г. шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле (1742—1786) нагреванием пиролюзита (оксида марганца IV) с соляной кислотой:

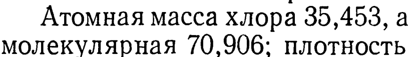
$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

Он собрал желто-зеленый газ с характерным запахом и изучил его взаимодействие с некоторыми веществами (золотом, киноварью и т. д.), а также обнаружил способность газа оказывать отбеливающее действие на ткани. Как часто бывало в истории науки, исследователь не смог в полной мере оценить собственное открытие.

К. Шееле был убежден, что открыл не новый элемент, а лишь окисел соляной кислоты — «дефлогистированную соляную кислоту». Заблуждения ученого разделяли позже К. Бертолле и А. Лавуазье. Лишь в 1807 г. английский химик Гемфри Дэви (1778—1829) доказал элементарную природу хлора и получил его электролизом хлорида натрия. Г. Дэви первый и дал хлору название chloric gas или chlorine (от греческого слова «хлорос» — желто-зеленый), несколько лет спустя Ж. Гей-Люссак переименовал его на «хлор».



Гемфри Дэви (1778—1829).



Атомная масса хлора 35,453, а молекулярная 70,906; плотность его 3, 214. При охлаждении до —34,05 °С хлор конденсируется в желтую жидкость, а при —101,6 °С затвердевает; хорошо растворяется в дихлорэтане и четыреххлористом углероде.

Хлор непосредственно соединяется почти со всеми элементами, поэтому в природе он встречается в виде соединений. Наиболее распространенные соединения хлора — хлорид натрия NaCl, сильвинит KCl·NaCl, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$, бишофит $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Жидкий хлор является прекрасным диэлектриком, он проводит ток в 1 млрд. раз хуже дистиллированной воды.

Промышленное производство хлора началось во второй половине XIX в. в связи с большим потреблением хлора как отбеливающего вещества в текстильном и целлюлозно-бумажном деле. В виде хлорной извести или растворов гипохлоратов хлор начали применять для санитарной обработки воды, обеззараживания отбросов и т. п.

В России производство хлора впервые было организовано в 1880 г. на Бондюжском заводе, его получали взаимодействием соляной кислоты с пиролюзитом.

Из-за большого расхода дорогостоящей двуокиси марганца (пиролюзита) для промышленного производства хлора Вельдон предложил обрабатывать раствор, содержащий хлорид марганца известковым молоком (в избытке), в результате выпадал осадок гидроксида марганца:

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mn(OH)_2 + CaCl_2$$

При пропускании воздуха через образовавшуюся смесь получался осадок, в состав которого входила двуокись марганца:

$$2Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O_2 \rightarrow CaO \cdot 2MnO_2 + 3H_2O$$

В этом случае соляная кислота расходовалась не только на образование хлора (3%), но и на нейтрализацию извести.

По способу Дикона хлор получался окислением хлороводорода кислородом воздуха при высокой температуре (около 450 °С) и в присутствии солей меди в качестве катализатора:

$$4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$$

В начале XX в. химические методы получения хлора были вытеснены электрохимическим. В настоящее время свыше 99 % хлора, вырабатываемого во всем мире, получают электролизом растворов хлористых солей, главным образом хлорида натрия:

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + 2NaOH + H_2$$

При этом образуется не только хлор, но и такие ценные продукты, как едкий натр и водород, причем в немалых количествах: на 1 *т* хлора приходится 1,14 *т* щелочи и до 300 $м^3$ водорода. Перед электролизом соль растворяют в воде. Если завод находится вблизи соляного источника, то рассол подают в цехи прямо по трубам, его очищают и направляют в производство. Водород сразу появляется в электролизе лишь в том случае, если используют твердый (стальной) катод. А ионы натрия собираются у катода и вместе с ионами гидроксила образуют раствор едкого натра. Хлор же выделяется на аноде.

С начала XX в. хлор в большом количестве начинают использовать в производстве неорганических хлорпродуктов (хлорат калия, хлорид цинка, хлорид алюминия и т. д.). В последние десятилетия бурно развивается производство органических хлорпродуктов, которые получают хлорированием природного газа метана. При этом образуются соединения с различной степенью замещения водорода хлором: CH_3Cl — хлористый метил, CH_2Cl_2 — хлористый метилен, $CHCl_3$ — хлороформ, CCl_4 — четыреххлористый углерод. Они используются для производства синтетических полимерных материалов.

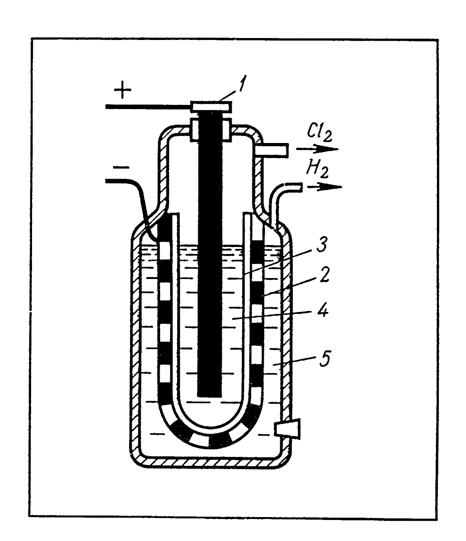


Рис. 90. Схема электролизера для получения хлора.

Широкое применение в сельском хозяйстве нашли хлорорганические ядохимикаты.

На основе хлорорганических соединений получают разнообразные поливинилхлоридные пластмассы. Их используют

в строительной технике, медицинской промышленности, а также для изготовления бытовых изделий.

В заключение следует остановиться на том, с чего мы начали свой рассказ: о необходимости осторожности при работе с хлором. Присутствие в воздухе уже около 0,0001% хлора раздражающе действует на слизистые оболочки. Так что будьте осторожны!

В. П. Мельников

ЗНАКОМЫЙ НЕЗНАКОМЕЦ

Существуют вещества, с которыми мы знакомы с самого раннего детства. К ним относится и иод. Однако широко известная бурая жидкость в действительности не сам иод, а всего лишь слабый его раствор в спирте. Иод в чистом виде — это твердое темно-серое кристаллическое вещество с металлическим блеском, почти в 2 раза тяжелее алюминия. Иод обладает замечательным свойством: при нагревании он, не плавясь, переходит в газообразное состояние (возгоняется или сублимируется). Это-то свойство иода и способствовало его открытию.

Впервые выделил иод в 1811 г. французский промышленник и химик-любитель Бернар Куртуа. Он обнаружил, что щелок, получаемый из золы морских водорослей, сильно разъедает медный котел, используемый для этой цели. Заинтересовавшись, Б. Куртуа начал экспериментировать и убедился, что при пропускании хлора через раствор щелока выделяется неизвестное ранее вещество в виде тяжелых темно-фиолетовых паров. Именно цвету паров иод и обязан своим названием (от греческого слова ιοειδης — цвета фиалки, фиолетовый). Однако Б. Куртуа не дал сколько-нибудь удовлетворительной характеристики открытому им веществу и даже не определил, является ли оно простым веществом или соединением. Элементарную природу иода независимо друг от друга установили французский ученый Ж. Л. Гей-Люссак в 1813 г. и англичанин Гемфри Дэви в 1814 г. Кроме того, Гей-Люссак получил и исследовал многие производные иода. Б. Куртуа же открытие нового элемента не принесло удачи — его предприятие вскоре потерпело крах, и он умер в безвестности и нищете. Лишь много лет спустя именем Б. Куртуа в Дижоне была названа улица, на которой он жил.

За прошедшие более чем полтора века мы узнали много нового о иоде и его свойствах.

Иод очень редкий элемент. Его среднее содержание в земной коре составляет около одной стотысячной процента. Вместе с тем невозможно назвать вещество, в котором современные методы анализа не открыли бы присутствия хотя бы незначительных следов иода. «Иод вездесущий», — писал о нем академик А. Е. Ферсман, один из основателей современной геохимии.

Иод совершенно не образует самостоятельных месторождений. Это типичный представитель рассеянных элементов (к ним также относятся германий, гафний, рений и др.). В горных породах содержание иода измеряется миллионными долями процента. Больше иода в воде, особенно морской, сравнительно много в почвах и растениях. Морские водоросли, например, способны накапливать иод до десятых долей процента (от массы золы). На земной поверхности иод распределен чрезвычайно неравномерно: больше его в низинах, у морских побережий, очень мало в горах, арктических странах. В пустынях его концентрация возрастает, и в Южной Америке (пустыня Атакама) встречаются даже залежи селитры со значительным (до 1%) содержанием иода. В попутных буровых водах, получаемых в больших количествах при добыче нефти, также присутствует иод. По одной из теорий нефть образовалась из отмерших морских микроорганизмов и водорослей, а в них концентрация иода повышена. Несмотря на то что содержание иода в буровых водах невелико (в среднем 0,005%), наличие больших запасов сырья делает извлечение иода из него экономически выгодным.

Особую роль играет иод в жизни животных и человека. Давно уже было отмечено, что в живых организмах содержание его выше, чем в окружающей среде. Добавление небольших доз иода в корм скоту увеличивает удой молока у коров, рост шерсти у овец, повышает яйценоскость кур, благотворно влияет на откорм свиней. В организме человека иод входит в состав белка тиреоглобулина, содержащегося в щитовидной железе. Недостаток иода вызывает у взрослых людей зобную болезнь. Если же человека лишить необходимого количества иода в раннем возрасте, то развивается страшная болезнь — кретинизм. Она приводит к сильному, до идиотизма, расстройству интеллекта, резкому нарушению деятельности органов чувств — от потери осязания до полной глухонемоты. Жизнь человека без иода немыслима. В местностях, где содержание иода в почве и воздухе понижено, дефицит его восполняется употреблением в пищу иодированной поваренной соли.

Иод в виде спиртовой иодной настойки хорошо всем известен как антисептическое (обеззараживающее) и кровоостанавливающее средство. Аналогично используется и одно из его производных — иодоформ. Вместе с тем в больших количествах иод очень ядовит, его пары сильно раздражают слизистые оболочки. При отравлении парами иода появляется кашель, насморк, слезотечение, возникают опухоли в области околоушной впадины, головные боли, чувство временного оглушения. Дальнейшее пребывание в такой атмосфере смертельно для человека.

Длительное время после своего открытия иод находил очень ограниченное применение в практике. Однако происходящая в последние десятилетия научно-техническая революция привлекла внимание ученых и к этому редкому элементу. Особенно способствовал этому бурный прогресс в деле использования атомной энергии и освоения космического пространства. Применение иода основано

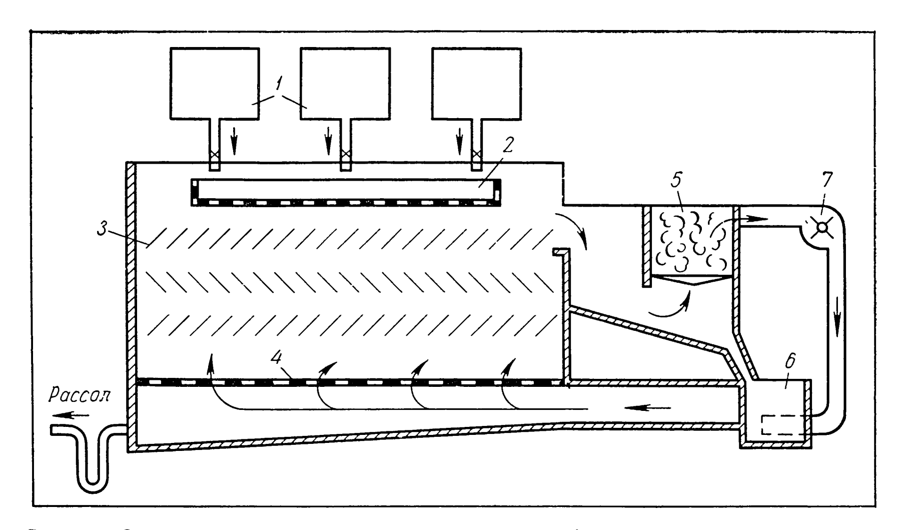


Рис. 91. Схема получения иода воздушным способом:

1 — бачки с перерабатываемым раствором; 2 — распределительный щит; 3 — насадка; 4 — ложное дно; 5 — камера для поглощения иода; 6 — сборник; 7 — воздуходувка.

на особенностях его химических свойств. Как известно, иод относится к семейству галогенов, включающему также фтор, хлор, бром и астат. Все галогены чрезвычайно реакционноспособны (можно даже сказать агрессивны) и легко образуют соединения с огромным количеством веществ. Но иодиды значительно менее устойчивы, чем соответствующие фториды, хлориды или бромиды. Сочетание этих двух качеств — высокой реакционной способности с относительно малой прочностью соединений — позволяет использовать иод в так называемых транспортных химических реакциях (от английского to transport — перевозить, переносить). Процессы, основанные на этих реакциях, широко применяются в химической технологии. Суть их сводится к следующему: какое-либо исходное вещество с примесями в одном аппарате (или одной зоне аппарата) реагирует с промежуточным реагентом, образуя летучее или подвижное соединение, которое, переместившись в другой аппарат (другую зону аппарата), разлагается вновь на исходное и промежуточное вещество. Этот промежуточный реагент не расходуется, а служит лишь для переноса вещества и многократно используется в процессе. Подобрав соответствующие условия, можно добиться, что примеси основного вещества не будут вступать в реакцию и продукт, получаемый разложением промежуточного соединения, будет в десятки и сотни раз чище исходного.

Еще на самых ранних этапах развития ядерной энергетики внимание конструкторов привлекли два редких металла — цирконий и гафний, обладающие рядом ценных для этой отрасли качеств. Трудность состояла в том, что получаемые металлы отличались невысокой степенью чистоты, а их высокие температуры плавления

(около 2000° С) и химическая стойкость делали очистку циркония и гафния сложной технической проблемой. И вот тут-то на помощь инженерам и пришел иод. Он оказался отличным «перевозчиком» для осуществления транспортных реакций. Так родился метод иодного рафинирования металлов.

Иод помогает нам получать редкие металлы высокой чистоты. Но, оказывается, он сумел существенно облегчить работу и создателям космических ракет. Всякий космический корабль задолго до старта должен «пережить» на земле все то, что ему предстоит встретить в космосе. На стендах и испытательных полигонах проверяют его стойкость к различным излучениям, перегрузкам, вибрации... Однако момент, когда корабль на космической скорости врывается в атмосферу, смоделировать необычайно трудно. В считанные мгновения температура обшивки повышается на сотни градусов — происходит «тепловой удар». Создать такие условия при испытаниях очень сложно. Нагревание корпуса с помощью нагревательных элементов длится десятки секунд — это долго; строить нечто вроде огромных печей, накалять их до требуемой температуры и в несколько секунд перемещать туда космический корабль — технически трудно и дорого. Остается еще один способ передачи теплоты — излучением. При этом количество испускаемой теплоты растет пропорционально четвертой степени температуры излучающего тела! Обычная электрическая лампа накаливания работает при температуре вольфрамовой нити около 2000° С. Но ведь температура плавления вольфрама почти 3400° С? Почему бы нам не повысить температуру хотя бы до 3000° С? Оказывается, при повышении температуры нити от 1700 до 2500° С испарение вольфрама с ее поверхности увеличивается в миллион раз, а при температуре около 3300° С становится даже в миллиард раз больше! Мы действительно можем получить значительно большую мощность излучения от обычной электрической лампы, но ее колба очень быстро потемнеет от осевшего вольфрама, а нить перегорит. Как же сделать лампу достаточно мощной, но более долговечной? И опять инженеров выручил иод.

Колбу лампы сделали из кварцевого стекла и уменьшили в размерах, а внутрь внесли небольшое количество иода. Такая лампа может работать сотни часов при температуре нити накала 2700° С. Испарившийся вольфрам на стенках колбы реагирует с иодом, образуя иодид вольфрама. Иодид испаряется со стенок и устремляется к раскаленной нити, где разлагается на вольфрам и свободный иод. Итак, вольфрам возвращен на место, а иод снова может вступать в соединение. Узнаете? Ведь это знакомая нам транспортная реакция! С помощью батарей из таких ламп создатели космических аппаратов могут теперь легко воспроизвести режим «теплового удара» в земных условиях.

Иодные лампы нашли и другое назначение — они используются для сварки и пайки металлов и стекла. Ведь стальной лист толщиной 1 *мм* нагревается и одной лампой за 90 *сек* до 1500 °С! Особенно

удобно ими сваривать трубы, помещая лампы внутри свариваемых отрезков. Все шире применяются иодные лампы для освещения больших площадей и стадионов.

И еще одна новая область, куда проникает иод, — это воздействие человека на погоду. Кристаллы иодида серебра, распыляемые над облаками, искусственно вызывают дождь.

Как мы видим, иод становится вездесущим не только в природе, но и в технике. Старые способы извлечения иода из золы морских водорослей уже не удовлетворяют потребностей промышленности. Основным сырьем для получения иода в нашей стране являются буровые воды нефтяных промыслов. Для их переработки еще в годы первых пятилеток были построены заводы в пригородах Баку (Сураханах и Нефте-Чале). Здесь был использован угольный метод, предложенный в 1930 г. советским инженером Б. П. Денисовичем. В больших бассейнах буровые воды упариваются под действием солнечных лучей и концентрация иода в них повышается в 2—2,5 раза. После этого свободный иод вытесняется хлором и собирается (адсорбируется) с помощью активированного угля. Вместо угля иногда используют крахмал или синтетические смолы. Сейчас все шире внедряется другой способ извлечения иода — воздушный (впервые предложен П. И. Каминским в 1931 г.). Он основан на высокой летучести иода. В этом методе иод не поглощается углем, а выдувается из раствора струей воздуха. Пары иода затем выделяются из полученной газовой смеси. Производство иода в СССР непрерывно расширяется, а технология совершенствуется.

За последние десятилетия сфера применения иода значительно расширилась. Ныне он используется в самых передовых областях техники. Однако и до сих пор иод не открыл нам всех своих тайн. Не исключено, что в будущем этот замечательный элемент займет еще более значительное место в нашей жизни.

К. Я. Парменов

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ БРОМА

Больному с расшатавшейся нервной системой, страдающему, например, бессонницей, как одним из проявлений этой болезни, в качестве лекарства врачи нередко прописывают «бром». Печальны были бы, однако, последствия для того больного, который вздумал бы принять как лекарство настоящий бром — эту тяжелую темно-красную жидкость, дающую бурые пары, разъедающие слизистые оболочки глаз, с очень противным удушающим запахом. За этот-то запах бром и получил свое название от греческого слова «бромос» — зловонный.

Если бы жидкий бром попал не на нежные слизистые оболочки, а даже на наружные покровы тела, то получились бы сильные ожоги

и долго не заживающие раны. Бром очень ядовитое вещество. Поэтому на самом деле еще ни один врач не прописал ни одному больному в качестве успокоительного средства чистый бром. То, что в быту называется неправильно бромом, на самом деле есть раствор одной из его солей — бромида натрия NaBr, да и то в малой концентрации.

С соединениями брома очень хорошо знакомы и фотографы: без бромосеребряных пластинок или пленок и бромосеребряной бумаги вряд ли теперь может обойтись хотя бы один фотограф, будь то профессионал или любитель. Светочувствительные пластинки, пленки и бумага приготовляются путем покрытия их в темноте раствором бромистого серебра в желатине. Фотопластинки подвергаются в фотокамере на малую долю секунды действию лучей света, вследствие чего происходит разложение бромида серебра и выделение мельчайших зерен металлического серебра пропорционально силе света.

Таким образом, мы нередко встречаемся с соединениями брома в обыденной жизни. Но бром еще сравнительно «молодой» элемент: с тех пор как он стал известен человечеству, прошло немногим более 130 лет. История его открытия очень интересна прежде всего тем, что ярко показывает, насколько «назрели» некоторые открытия, насколько они «носились в воздухе»: бром был открыт почти одновременно, после хлора и иода, сразу несколькими химиками.

В 1835 г. в химическую лабораторию Гейдельберга (Германия) поступил новый студент Карл Левиг. Он сразу же заинтересовал своего учителя профессора Леопольда Гмелина привезенной из дома какой-то странной жидкостью. Левиг получил эту жидкость следующим путем: он пропустил хлор в раствор, который оставался после кристаллизации солей из одного источника на его родине. Образовавшееся вещество он извлек эфиром, а затем отогнал эфир. В результате он получил какую-то тяжелую темно-красную жидкость с весьма неприятным запахом. Профессор Гмелин предложил Левигу получить этой жидкости несколько большее количество и подробно изучить ее свойства. Левиг с усердием принялся за работу, как вдруг ... в 1826 г. в одном из парижских научных журналов появилась статья химика Балара об открытии им нового вещества со свойствами, настолько сходными с теми, которыми обладала темно-красная жидкость Левига, что не оставалось никакого сомнения в том, что французский химик опередил Левига.

А. Балар сделал свое открытие, будучи совсем молодым человеком. Он занимал скромную преподавательскую должность в колледже Монпелье, где учился раньше и сам. Изучая флору соляных болот, Балар заметил осадок каких-то солей, выкристаллизовавшихся из маточных растворов после добычи из них обыкновенной соли. Желая найти какое-либо применение этим солям, он начал испытывать этот осадок, применил большое число различных реактивов, проделал много самых разнообразных опытов. При этом от его внимания не могло ускользнуть одно обстоятельство: всякий раз, когда

он пропускал через раствор остаточных солей хлор, этот раствор становился красно-бурым. Балар еще ближе стал к открытию, когда заметил, что полученный из золы водоросли Fucus щёлок при обработке его хлорной водой с крахмалом проявлял необыкновенные свойства: после некоторого времени в жидкости появлялись два слоя: один (нижний) — синий; а другой (верхний) — интенсивно желтого цвета.

Перед двадцатитрехлетним химиком встала трудная задача объяснить это явление. Он правильно заключил, что нижний слой содержал иод и что синяя окраска вызвана соединением иода с крахмалом. Но что же заключалось в верхнем слое? Балар высказал два предположения: в верхнем слое имеется или соединение иода с хлором, или новый, еще неизвестный элемент.

Ему показалось более вероятной первая гипотеза. Он начал искать способы разложения этого предполагаемого вещества на иод и хлор, проделал множество экспериментов, но так ничего и не добился. Тогда ему ничего не оставалось сделать, как признать, что верхний слой содержал новый, еще никому не известный элемент. История показала, что Балар был прав, сделав это смелое заключение.

В письме химика Дюлонга к Берцелиусу, написанному 1 июля 1826 г., имеются любопытные строки, относящиеся к этому открытию:

«Здесь есть свежая новость. Это новое простое вещество, которое должно найти место между хлором и иодом. Автор этого открытия — Балар из Монпелье. Это новое вещество, которое он назвал муридом, находится в морской воде. Он извлек его из маточных рассолов Монпелье путем насыщения хлором и отгонки. Он получил темно-красное жидкое вещество, кипящее при 47 °С. Пары похожи на образуемые азотной кислотой. Его удельный вес 3[1]. Сохраняется оно под серной кислотой. Оно соединяется с металлами, дает нейтральные соединения, несколько летучих соединений, замечательное соединение «muride potassium»[2]».

30 ноября 1825 г. А. Балар по совету своих учителей Ангада и Этьена Бернара послал в Парижскую Академию наук сообщение о своем открытии. В июле 1826 г. оно было заслушано в академии и затем напечатано.

Специальная комиссия в составе знаменитых химиков А. Воклена, Л. Тенара и Л. Гей-Люссака повторила все опыты Балара и признала правильность его выводов. «Я и сейчас еще вижу, — писал впоследствии Ж. Дюма, — с каким интересом передавалась из рук в руки по рядам нашим коллегам запечатанная трубочка с образцом нового вещества, открытого в глубокой провинции молодым аптекарским учеником. Это было большим событием».

---

[1] По современным определениям, температура кипения брома 59° С, а плотность 3,187.

[2] Бромид калия.

По предложению комиссии название для элемента (мурид), первоначально данное Баларом, было изменено на бром (по его резкому запаху).

Впоследствии А. Балар еще более тщательно изучил свойства брома. Он нашел, что бром можно получить, как и хлор, из его солей при взаимодействии с серной кислотой и двуокисью марганца. «Точь-в-точь как ртуть есть единственный металл, — говорит Балар, — который имеет жидкое состояние при обыкновенной температуре, бром есть единственный жидкий неметалл».

За открытие брома Балару была присуждена большая медаль Лондонского Королевского общества, которая давалась лишь за крупные научные заслуги. Впоследствии Балар занимал высокие научные должности (в 1842 г. был профессором в Париже) и своим участием много способствовал научной карьере Л. Пастера.

Балар вырвал открытие брома не у одного К. Левига, тогда еще никому не известного студента. На грани нового открытия стояли несколько химиков. В 1824 г. из больших количеств нечистой каменной соли действием концентрированной серной кислоты получил какую-то красно-бурую жидкость химик Джос; в 1826 г. он снова получил из раствора такую же жидкость. Это был, несомненно, бром. Но ... исследователь не сделал из своих экспериментов необходимых выводов и прошел мимо открытия, которое было уже в его руках. В том же году свободный бром наблюдал Мейеснер, но и он не придал надлежащего значения своим наблюдениям.

Самая поучительная, однако, история, связанная с открытием этого элемента, произошла с крупным химиком Ю. Либихом, который также получил бром, но досталось оно все же в руки Балару. Вот как это случилось.

Еще за несколько лет до того, как Балар принялся за свои исследования, одна германская фирма прислала Либиху бутыль с какой-то темно-красной жидкостью и просила его определить ее содержание. Либих не занялся детальным исследованием этой жидкости, а сделал поспешное заключение, что она является соединением хлора с иодом. Только после опубликования Баларом статьи об открытии брома Либих догадался, какой огромный промах он допустил. Как это случилось, что у него, общепризнанного светила химической науки, вырвал уже почти готовый результат и кто же? Никому не известный юноша из Монпелье. «Не Балар открыл бром, а бром открыл Балара», — произнес с досадой Либих, узнав о новом открытии. И уже много лет спустя Либих чистосердечно описывает, как произошло это событие и какой урок он извлек из него: «Не может быть большего несчастья для химика, как то, когда он сам не способен освободиться от предвзятых идей, а старается дать всем явлениям, не сходящимся с этим представлением, объяснения, не основанные на опыте... Я знаю химика, который много лет назад предпринял исследование маточных растворов в Крейцнау. Он открыл в них иод и далее наблюдал, что, простояв ночь, цвет (синий) иодистого крахмала перешел в желтый. Это явление

поразило его; он добыл большое количество рассола, насытил его хлором и получил при перегонке в значительном выходе жидкость, окрашивающую крахмал в желтый цвет и обладающую внешними свойствами хлористого иода, хотя она отличалась от последнего в некоторых химических реакциях. Но он объяснил это различие удовлетворительно для себя самого — он создал теорию. Несколько месяцев спустя он получил статью Балара, и в тот же день он был в состоянии опубликовать серию опытов, касающихся реакций брома с железом, платиной и углеродом, ибо бром Балара стоял в его лаборатории с этикеткой «жидкий хлор-иод». С тех пор он не высказывает никаких теорий, если они не поддержаны и не подтверждены несомненными опытами».

Дальнейшие исследования Либиха привели его к заключению, что бром действительно является новым элементом.

До открытия Стассфуртских соляных залежей главным источником для получения брома и его соединений были рассолы, остающиеся после производства иода и используемые по методу Балара. Открытие фотографии дало очень большой толчок производству соединений брома. С 1858 г. центр бромной промышленности с морских берегов переместился в Стассфурт.

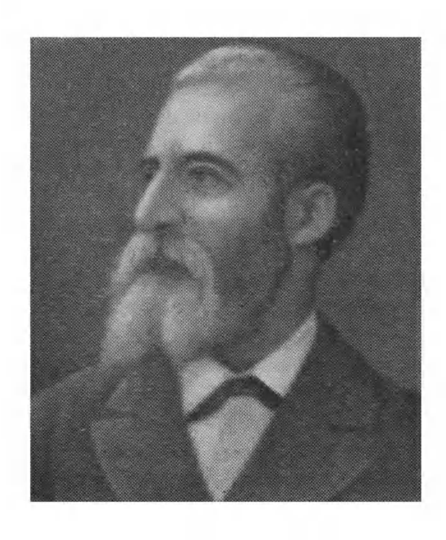
В СССР большое количество брома добывается с 1917 г. из вод Сакского озера близ Евпатории, в Крыму. В 1931 г. в СССР началось производство брома уже в больших размерах главным образом из буровых вод. Ныне потребность в броме полностью удовлетворяется отечественной промышленностью.

В. А. Волков

ИСТОРИЯ „НЕПРИСТУПНОГО" ЭЛЕМЕНТА — ФТОРА

Трудно назвать другой такой элемент, с которым пришлось столько «повозиться» исследователям, как с фтором. Попытки выделить фтор в свободном состоянии продолжались более века.

Первым известным соединением фтора был плавиковый шпат, или флюорит, состоящий в основном из фторида кальция CaF_2. Описания этого минерала встречаются в алхимических трактатах XV в., а также в «Диалоге о металлах» (1529) немецкого ученого Георгия Агриколы, в которых отмечалось, что фторид кальция снижает температуру плавления руды и шлака. В 1670 г. нюрнбергский художник Шванхард обнаружил свойство смеси плавикового шпата и серной кислоты делать поверхность стекла матовой и использовал это в декоративных целях. Изучение реакции кислоты и плавикового шпата началось с опытов А. Маргграфа в 1764 г., который после перегонки смеси этих веществ в стеклянной реторте получил суспензию белого порошка в воде, или, как он образно выразился, «летучую землю». Позднее К. Шееле повторил эти



Анри Муассан (1852—1907).

опыты и сделал вывод, что серная кислота освобождает неизвестную кислоту, которая соединена с известью, содержащейся в плавиковом шпате. Эту кислоту он назвал плавиковой или фторной, а плавиковый шпат — известью плавиковой кислоты. Он же первым высказал предположение о наличии в составе плавиковой кислоты нового активного элемента. С этого момента начались безуспешные и небезопасные попытки ученых выделить новый элемент. В 1813 г. Г. Дэви неоднократно пытался получить фтор электролизом дымящей плавиковой кислоты. Ученый описывал свою неудачу так: «Я предпринял эксперимент по электролизу чистой фтористоводородной кислоты с большим интересом, так как он давал наиболее вероятную возможность убедиться в действительной природе фтора. Но при осуществлении процесса встретились значительные трудности. Жидкая фтористоводородная кислота немедленно разрушала стекло и все животные и растительные вещества. Она действует на все тела, содержащие окиси металлов. Я не знаю ни одного вещества, которое бы не растворялось в ней, за исключением некоторых металлов, древесного угля, фосфора, серы и некоторых соединений хлора»[1]. Г. Дэви был убежден, что плавиковая кислота является водородной кислотой неизвестного элемента. Знаменитый физик А. Ампер и Г. Дэви назвали новый элемент фтором от греческого слова «фторос» — разрушительный.

Ирландские ученые братья Джордж и Томас Нокс, бельгийский ученый П. Луйе и французский химик Д. Никле во время опытов с фтороводородом погибли. Тяжелые отравления получили также Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар и Г. Дэви.

Наконец в 1869 г. английскому электрохимику Джорджу Гору удалось наблюдать образование фтора, который мгновенно со взрывом соединялся с водородом. И лишь 26 июня 1886 г. французский химик Анри Муассан[2] выделил фтор при электролизе безводной плавиковой кислоты, содержащей примесь гидрида калия KH_2.

---

[1] Цит. по кн.: И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин. Покорение неприступного элемента. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 14—15.

[2] Анри Муассан (1852—1907) — выдающийся химик-неорганик. В 1906 г. он был удостоен Нобелевской премии за «исследования и метод выделения фтора и за научное применение электрической печи, носящей его имя».

Фтор аналогичен по свойствам хлору, брому и иоду, но отличается от них строением атома. Во внутреннем слое атома фтора содержится два электрона, а во внешнем — семь. Фтор особенно легко присоединяет электрон, превращаясь в отрицательный однозарядный ион. Атомный радиус фтора 0,64, тогда как атомный радиус хлора 0,99, а у иода 1,33 Å. Малые размеры атомов фтора позволяют им плотно размещаться (упаковываться) вокруг атомов других элементов, поэтому образуются соединения, богатые фтором.

Среди неметаллических элементов фтор обладает наибольшей реакционной способностью. Он более электроотрицателен, чем кислород, и в соединении с фтором F_2O (дифторид кислорода) кислород заряжается положительно. В этом одно из отличий фтора от других галогенов, образующих с кислородом неустойчивые окислы с отрицательно заряженным кислородом. Элементы бром, иод, сера, фосфор, мышьяк, сурьма, кремний соединяются с фтором при обычной температуре. Хлор бурно взаимодействует с фтором после предварительного нагревания. Азот непосредственно не реагирует с фтором даже при высокой температуре и поэтому применяется в качестве инертного разбавителя при реакции фтора в газовой фазе. Однако электролизом фторида аммония можно получить трехфтористый азот NF_3 с положительно заряженным атомом азота. Большинство металлов взаимодействуют с фтором при обычной температуре, но некоторые образуют защитную пленку фторида, препятствующую дальнейшей реакции. Фтор имеет несколько радиоактивных изотопов с атомными массами 16, 17, 18, 20, 21, но они не имеют практического применения ввиду слишком короткого периода полураспада.

Фтор принадлежит к числу широко распространенных элементов и занимает 13-е место, в земной коре его содержится 0,065%.

Несмотря на то что он входит в состав более чем 100 минералов, промышленное использование находят преимущественно плавиковый шпат, криолит, апатиты и фосфориты.

Простейшим и наиболее важным соединением фтора является его соединение с водородом — фтороводород. Главными потребителями его являются нефтеперерабатывающие заводы, использующие фтороводород для получения высокосортных авиационных топлив; заводы органического синтеза, производящие фреоны и другие фторуглероды; атомно-энергетическая промышленность. В больших количествах фтороводород получают разложением фторида кальция серной кислотой:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$$

или других фторидов, например солей кремнефтористоводородной кислоты. Образующийся фтороводород очищают от примесей и поглощают водой, при этом образуется плавиковая кислота. Для выработки 1 *т* фтороводорода требуется 2,5 *т* плавикового шпата. Техническая плавиковая кислота, содержащая не менее 40%

фтороводорода, представляет бесцветную, дымящую в воздухе жидкость. Она разрушает стекло, бетон, кожу, каучук.

Для промышленных целей фтор получают электролизом. Современный электролизер состоит из трех основных частей: емкости с электролитом, электродов и приемника для выделяющегося фтора. Электролитом служит раствор фторида калия во фтороводороде. Происходящую реакцию можно записать в следующем виде:

$$\text{На аноде:}\quad 2F^- \rightarrow F_2 + 2\bar{e}$$

$$\text{На катоде:}\quad 2HF_2^- + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 4HF^-$$

Газообразный фтор перевозят в стальных или никелевых баллонах емкостью от 1 до 25 *кг* под давлением 15—35 *атм*.

В последние годы широкое применение начинают находить органические производные фтора в атомной промышленности, как химически стойкие материалы в качестве смазочных масел, прокладок, трубопроводов и т. д.

Сравнительно недавно появились пластические массы — фторопласты. Это полимеры производных этилена, в которых атомы водорода замещены фтором. Применение фторопластов резко расширило температурную область применения пластмасс (от —269 до +250° С). По стойкости к действию самых агрессивных сред фторопласты превосходят благородные металлы — золото и платину. Из фторопластов изготовляются изделия, устойчивые в агрессивных средах: трубы, вентили, краны, покрытия, электро- и радиодетали, пленки, волокна.

Новым материалом являются и фторэластомеры — фторорганические каучуки. Они отличаются высокой химической стойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, газонепроницаемостью, негорючестью и термостойкостью.

Широкое применение нашли фторорганические препараты в качестве лекарственных веществ. Например, фтортирозон является эффективным средством при лечении болезни щитовидной железы.

Когда-то казавшийся «неприступным» элемент фтор открывает человеку свои тайны.

И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин

ФТОР

Пожалуй, ни с одним из химических элементов не связано столько своеобразных, подчас поэтических, а иногда странных названий. Фтор по праву называют самым активным и самым электроотрицательным элементом, элементом удивительных свойств и необыкновенной судьбы, неприступным, разрушительным и неукротимым, элементом неожиданных реакций и агрессивных свойств.

Не так давно упоминание о фторе и его соединениях вызывало представление о протравленном стекле, разрушающейся металлической аппаратуре, необыкновенной коррозии и о почти непреодолимых экспериментальных трудностях.

Теперь, когда говорят о новой химии, поставленной на службу атомной реактивной технике, технике авиации и космических исследований, приходится вспоминать о фторе и грандиозном здании его соединений с углеродом и другими элементами.

Фтор не существует в природе в свободном состоянии. Техника прошлых столетий использовала только минеральные соединения фтора. Хотя со времени синтеза первого фторорганического соединения прошло более ста лет, химия фторорганических соединений стала развиваться только в последнюю четверть века. Работы отдельных исследователей—Свартса, Руфа, Бородина, построивших первый, но достаточно устойчивый мост между неорганическими и органическими фторидами, долгое время не находили практического применения.

Длительная и волнующая история получения свободного фтора, полная неудач и трагических происшествий, закончилась победой химиков. Фтор был выделен из соединений с другими элементами, и это позволило обнаружить его поразительную реакционную способность. Сразу же начались попытки укрощения фтора, с разрушительной силой реагирующего почти со всеми элементами и соединениями. Эта работа полна интересных и значительных открытий, которые привели науку к созданию новых веществ, не имеющих аналогов в природе, веществ с удивительными свойствами, существование которых трудно было предсказать.

Укрощение самого активного элемента закончилось созданием фторуглеродов, которых за их химическую и термическую стойкость назвали веществами с алмазным сердцем и шкурой носорога.

В связи с возникшей в начале 40-х годов нашего столетия потребностью в материалах с новыми особыми свойствами внимание химиков сконцентрировалось на этом наиболее активном неметаллическом элементе. Мощный сдвиг в развитии химии фтора произошел во время второй мировой войны, когда необыкновенные свойства его были использованы для решения задач по овладению ядерной энергией. С помощью летучих фторидов урана удалось осуществить разделение его изотопов.

Оборудование для получения изотопов урана и обогащения природного урана нужным изотопом работает в среде таких агрессивных веществ, как шестифтористый уран и фтористый водород. В связи с этим потребовалось создать химически устойчивые прокладочные материалы, смазочные масла, покрытия и др. Это было достигнуто в результате успешных исследований в области фторорганических соединений; впервые были широко рассмотрены и оценены уникальные свойства фтора, позволяющие создавать при его помощи очень стабильные материалы. Так были получены фторуглероды и другие вещества с высокой термической устойчивостью,

обладающие наряду с большой молекулярной массой необыкновенно высокой летучестью, плотностью, низким показателем преломления и специфической растворимостью.

Первое знакомство со свойствами некоторых фторуглеродов позволило предугадать среди них соединения, могущие быть использованными в качестве взрывобезопасных невоспламеняемых материалов, пригодных для гидравлических систем, запорных жидкостей и смазочных материалов.

Использование физико-химических особенностей перфторированных соединений, хорошо иллюстрируемых на свойствах фторуглеродов, фтороксидов и фторнитридов, вызвало широкие исследования методов получения и свойств фторорганических веществ с различными функциональными группами. Блестящие работы по органическим соединениям фтора, имеющие общенаучное значение, в последнее десятилетие вылились в интереснейшую главу органической химии. Накопившиеся к настоящему времени данные свидетельствуют о том, что химия соединений фтора становится обширным и важным разделом науки.

Огромные запасы фтора в земной коре и его особые свойства открывают все возрастающие перспективы использования этого элемента в различных областях науки и техники.

Химию фтора едва ли можно назвать новой областью. Многие неорганические соединения фтора: плавиковый шпат, криолит, фториды металлов, плавиковая кислота, трехфтористый бор — уже длительное время применяются в промышленности. Применение многих других соединений фтора, обладающих интересными свойствами, ограничивалось малой доступностью элементарного фтора. Разработка новых способов введения фтора в органические соединения и сравнительно недавние усовершенствования конструкций электролизеров сделали органические соединения фтора широко доступными. С этого времени химия фтора прочно входит в народное хозяйство, в научную практику, в быт. Большое внимание привлекает применение фторидов в скоростной авиации и ракетной технике.

Фтор и его многочисленные соединения являются важными объектами для изучения ряда фундаментальных научных проблем (природа сил Ван-дер-Ваальса, водородные связи, теории растворов и др.).

Без преувеличения можно сказать, что в настоящее время создана новая химия — химия фторуглеродных соединений, теоретическое и практическое значение которой увеличивается с каждым днем.

(«Покорение неприступного элемента». М., Изд-во АН СССР, 1962 г.).

IX. СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

М. Зуев-Ордынец

СЕРА В КАРАКУМАХ

... Машины перевалили железнодорожное полотно и взяли круто на север. Розовый, по-майски цветущий Ашхабад надо забыть надолго. Мелькнул аул Кеппеле, первый и последний на нашем пути. Затем начинаются пески.

Я оглядываюсь по сторонам. Кругом пески. Тело и лицо зудят от приставших к потной коже песчинок. Жара пустыни лихорадочно бьет в виски, тяжелит веки и удушливыми тисками сжимает горло.

Рубчатый след, оставляемый на песке нашим авто, кажется мне символической итоговой чертой. По одну сторону ее остались дряхлые легенды, сомнительная романтика песков, по другую — деловая, здоровая проза сегодняшнего дня пустыни.

И словно угадывая мои мысли, спутник, молодой туркмен-студент, говорит:

— Автомобиль на верблюжьей тропе! Ловко, а? Скоро будет аэроплан на верблюжьей тропе! А сделала это сера! Ведь завод, индустрия не могут жить верблюжьими тропами. Авто пробегает расстояние Ашхабад — Серный завод в два дня. Верблюжий караван проходит это же расстояние в 12 дней. Разница?!

...Ночевали мы, если можно назвать ночевкой короткий трехчасовой отдых, на колодцах Бохурдок, на сотом километре от Ашхабада.

...Немного позже полудня мы добрались до Кзыл (Красного) такыра. Я любовался им, похожим на огромный красный бархатный ковер, любовался стоящей на окраине его причудливой скалой Дан-Гли (колокольчик), когда услышал восторженный вскрик — Серные бугры!

Так вот какие эти холмы, это Эльдорадо Черной Пустыни! Желтые конусы среди ярко-красного песка.

Автомобиль влетел на гребень бархана, и я увидел поселок. Окруженные серными буграми, лежали белые каменные здания.

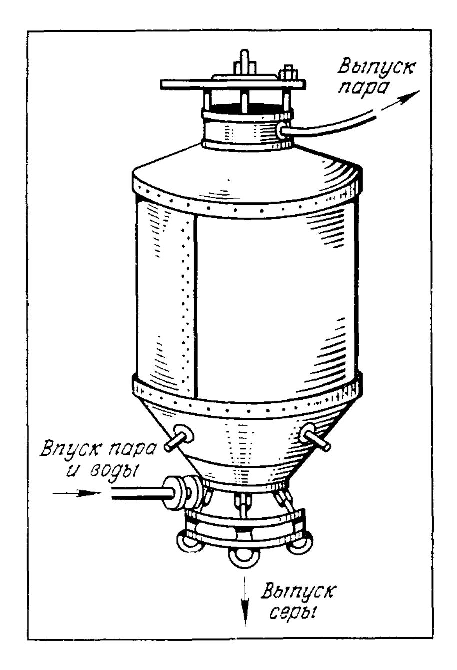


Рис. 92. Автоклав для выплавки серы.

землянки, высокая радиоантенна, беленький домик ревкома Каракум, на котором развевался красный флаг — единственный на много сотен километров в окружности. Последним я увидел серый куб завода с трубой, настоящей заводской трубой.

...В темном и тесном цехе в два ряда стоят автоклавы. Они бурлят неуемной силой пара, нагнетаемого под давлением до 6 *атм*. Пар поднимает температуру воды в автоклаве до 135°С, при которой сера плавится.

Мы подходим ближе к одному из автоклавов. Он представляет собой огромную железную реторту. Верхушка его с загрузочным люком уходит высоко под крышу завода. Через загрузочный люк бункера засыпают в автоклав руду в количестве около $3^1/_2$ *т*, измельченную в дробилке на мелкие кусочки. Затем загрузочный люк герметически задраивается, а в автоклав через нижний вентиль накачивают воду. Когда руда основательно пропитается водой, пускают из котла пар.

Нагрев руды паром производится в течение одного часа, после чего паропровод закрывается и автоклав оставляют в покое минут на двадцать, на полчаса. За это время расплавившаяся сера опускается вниз, и вся масса отстаивается. Теперь остается только открыть нижний вентиль, и сера хлынет наружу мощной струей. Оставшуюся же в автоклаве пустую породу через нижний разгрузочный люк вывалят в вагонетку и отвезут в отвал.

Весь процесс плавки занимает не более 3—4 *ч*. Таким образом, в сутки один автоклав может сделать 6—8 выплавок. А при довольно богатой каракумской руде (30—35% содержания серы) каждый автоклав даст за три смены от 12 до 18 *т* химически чистой серы.

С автоклавом, около которого мы стояли, орудовал рабочий-туркмен, словно оклеенный обоями,— так пестр был рисунок его халата. Он ловко, с какой-то особенно четкой щеголеватостью в движениях, манипулировал вентилями, сосредоточенно следя по манометру за силой давления пара в автоклаве. Заметно было, что работа его не только не тяготит, но доставляет творческое наслаждение. И это — вчерашний кумли, весь видимый мир которого заключался в стаде баранов, паре верблюдов и дымном костре! А когда мы уходили из цеха, услышали его восторженный вскрик:

— Золота! Уй-бай-яй, чистай золота!..

Из нижнего отверстия сера сильной дымящейся струей лимонно-желтого цвета хлестала в подставленную деревянную форму.

...Мой спутник поднимает желтый и по-янтарному полупрозрачный камень, отлетевший к нашим ногам от мощного удара лома.

Мы не нуждаемся в дорогостоящем предварительном обогащении. Это нужно только для бедных руд. А у нас... Смотрите, — по меньшей мере 50 процентов чистой серы!

Зеагли представляет собой широкую шляпу серного гриба, ножка которого уходит в недра, где и находится основной массив серы. Профессором Гвоздевым уже сделано предложение приступить к разработке серного столба не только по простиранию, но и вглубь. А если рудное тело залегает не в виде горизонтальной поверхности, но идет в глубину столба, следовательно, цифра запасов серы по бугру Зеагли должна быть увеличена во много раз!

— И это не только по одному Зеагли! Строение всех остальных бугров должно быть таким же. Теперь подумайте, какие головокружительные запасы серы должны здесь находиться! Но мысль об исключительной мощности каракумских серных месторождений наводит нас на еще одно оригинальное сопоставление. А именно: все крупные залежи серы на земном шаре расположены в североширотном поясе, между 25 и 40°. Например: Техас и Луизиана на широте 25—30° Сицилия — 37—38°, Испания—36—38°. А наше каракумское месторождение на широте 35—42°. В этом сходстве нет никакой странности или случайности. Как правило, в холодных странах в земных породах преобладают изменения физического характера, а в жарких странах — химического. А образование серы происходит только в порядке химических процессов.

— И все это говорит о том, что мы имеем здесь мировые месторождения серы.

— Я хотел вам рассказать еще о втором мощном месторождении, здесь же у нас в Туркмении, в районе Гаурдака. Его запасы серы также огромны. Теперь сложим Каракумы с Гаурдаком и в итоге получим полную уверенность, что серная проблема в Советском Союзе решена.

(«Клад Черной Пустыни», 1933)

Джефри Мартин

СЕРОВОДОРОД

Сернистый водород, или сероводород, H_2S — бесцветный газ, отвратительный запах которого знаком всем по тухлым яйцам, из которых он выделяется. Он очень легко растворяется в воде и горит слабым синим пламенем.

Так как этот газ является продуктом разложения животных остатков, то он часто скопляется в отхожих местах и сточных трубах. Но это вещество не только имеет отвратительный запах, оно

страшно ядовито. За исключением, может быть, паров синильной кислоты, нет другого газа, который убивал бы так быстро. Человек, вошедший в атмосферу почти чистого сернистого водорода, внезапно, без всяких предварительных симптомов, теряет сознание и падает мертвым. Если вдыхать его даже в небольших количествах, и тогда смерть наступает быстро. Так, например, 0,2 процента этого газа в воздухе убивает животных в одну или две минуты, а 0,07 процента убивают через час или два часа. Были случаи, когда рабочие при очистке выгребных ям, вдохнув этого газа, моментально умирали. Известен случай, когда рабочий, спустившись в яму, пропал. Немного спустя товарищи его, не слыша его работы, спускались друг за другом, чтобы узнать, в чем дело, и все погибли, ибо, как только опускались до ядовитого слоя, умирали, не успевая даже предупредить или крикнуть. Газеты то и дело отмечают случаи, когда спасатели погибают вслед за спасаемым.

В соляных копях этот газ часто в больших количествах выделяется из земли (вероятно, вследствие действия кислых вод на сернистые соединения), и много несчастных случаев происходит при этом. А в вулканических областях он часто выделяется прямо из-под почвы.

Внезапное выделение сероводорода из-под почвы случилось в 1896 г. во время постройки Смитовского маяка в Чезапикском заливе. Во время рытья ямы для устройства фундамента под маяк рабочие находились в кессоне приблизительно на 5 *м* ниже уровня моря. Вдруг этот пагубный газ стал струей выходить в порожнюю часть кессона из песчаного дна моря.

В кессоне в этот момент было 35 человек. Они почувствовали страшную вонь, поднимающуюся снизу. Взглянув наверх, они увидели, что ряд свечей, воткнутых вдоль железных стен, горели каким-то необыкновенным зеленым пламенем. Газ начал действовать. Один за другим рабочие стали пошатываться, началось головокружение, в глазах помутилось, в горле чувствовалось страшное жжение. Бросились спасаться, и к счастью все успели выбраться. И все-таки рабочие страшно мучились после того, они всю ночь не спали, стонали и только к утру некоторые из них могли открыть глаза, так как свет вызывал в них мучительную боль. Положили им на головы пузыри со льдом и за руки водили их на обед. Между тем прибыл доктор, исследовал кессон и показал, что рабочие затронули полость, содержащую сероводородный газ. И действительно, когда воздушная крышка кессона была снята, из кессона распространилась такая вонь, что была невыносимой даже в самых отдаленных уголках парохода. На целых три дня все работы были прекращены. Неоднократно пытались выгнать газ из кессона, наполняя его доверху водой, но это не помогало, так что все работы приостановились. На четвертый день заведующий работами стал вызывать «охотников», приглашая их спуститься в воздушную шахту и осмотреть основательно работы. Отозвались на вызов 15 решительных молодцов, несмотря на то что все знали и видели, как

мучались их тридцать пять товарищей, лежа на койках, ослепшие и с мучительным жжением в горле. Спустившись на дно, они нашли, что струя газа стала слабее, и ревностно принялись за работу. Вдруг из боковой ямы на дне кессона снова вырвалась с шумом струя страшного газа и в один миг наполнила внутренность кессона. Последовала страшная сцена. Побросав свои инструменты, все бросились спасаться. Но воздушная винтовая лестница была очень узка и по ней можно было взбираться только одному человеку. Началась неописуемая борьба — кто раньше попадет в дыру. Наконец большинство упало без чувств прямо на пол, только наиболее сильные успели попасть на лестницу и полезли вверх. Гриффин (старший по смене. — *сост.*) оставался все время внизу. Он дал знак спустить веревку. Ее немедленно спустили. Он схватил ближайшего рабочего, быстро обвязал его поперек тела и отправил вверх. С большими усилиями он стащил в одно место находившихся в обмороке товарищей, и когда веревка вернулась, он отправил остальных друг за другом точно таким же способом. Напоследок попался огромный ирландец, гигант по телосложению. И хотя Гриффин наполовину был ослеплен газом и сам находился в полубессознательном состоянии, он напряг все свои силы и отправил и этого гиганта наверх. За ним он хотел было вылезти и сам, но его окоченевшие пальцы соскользнули со стальной рамы отверстия, и он полетел назад в смертельную ловушку. Тотчас опустили веревку, и Гриффин чувствуя это, очнулся и под влиянием последнего умственного напряжения приподнялся, быстро подвязал себя подмышки, и в таком виде его вытащили наружу. Шесть недель он оставался слепым; два человека пролежали несколько месяцев в больнице; один рабочий сошел с ума, а четверо других кессонщиков стали инвалидами, получив мучительную болезнь, известную под названием «корчи», которая часто приключается с людьми, работающими под большим воздушным давлением без известных предосторожностей.

(«Чудеса и завоевания современной химии», 1913)

И. К. Малина

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И РАЗРАБОТОК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

Дмитрий Иванович Менделеев писал: «Едва найдется другое, искусственно добываемое вещество, столь часто применяемое в технике, как серная кислота. Где нет заводов для ее добывания — немыслимо выгодное производство многих других веществ, имеющих важное техническое значение»[1]. И действительно, серная кислота

[1] Д. И. Менделеев. Основы химии, т. 2, изд. 13. М.—Л., Госхимиздат, стр. 222.

находит исключительно широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. По объему производства из других химических продуктов с серной кислотой могут сравниться только вода и связанный азот. По разнообразию же применения серная кислота занимает первое место среди других химических веществ. Так, серная кислота совершенно необходима в следующих отраслях: в нефтяной промышленности (очистка нефтепродуктов), в машиностроении (травление металлов), в цветной металлургии (при получении меди, цинка, кобальта, никеля), в производстве взрывчатых веществ, в легкой промышленности (производство искусственного волокна, отбелка тканей, ситцепечатание, дубление кож), в пищевой промышленности (при получении крахмала, патоки), в сельском хозяйстве (борьба с сорняками) и др.

Самым же крупным потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений (суперфосфат, концентрированные фосфорные удобрения, сульфат аммония). Фактически начало бурного роста производства серной кислоты и было связано с применением больших количеств минеральных удобрений.

Кроме того, серная кислота совершенно незаменима и в химической промышленности. Она применяется при получении других кислот (соляной, плавиковой, уксусной и др.), в производстве красителей, минеральных красок, технических солей, различных пластических масс, в органическом синтезе, для концентрирования азотной кислоты, для осушки газов и т. д.

В последнее время, в связи с развитием новых производств, серная кислота стала находить еще более широкое применение, и потребности в ней еще более возросли. Это связано с развитием промышленности тяжелого органического синтеза (синтетические спирты, моющие средства, высокоактивные топлива и др.), перекиси водорода, извлечения урана и т. д.

Когда же впервые человек стал применять и получать серную кислоту? В древности минеральные кислоты не были известны людям. Первое упоминание о серной кислоте встречается в трудах арабского алхимика Гебера (его настоящее имя Джебер или Джафар), жившего в IX—XI вв. О его жизни известно немного, одни считают его мифическим персонажем, другие полагают, что его путают с другим алхимиком, его учеником Шебиром. Тем не менее под именем Д. Гебера до нас дошли различные сочинения на арабском и латинском языках, в которых он, в частности, говорит о том, что при сильном нагревании квасцов перегоняется «спирт», обладающий сильной растворяющей силой. Как известно, квасцы— это кристаллогидраты двойных сернокислых солей (калиевоалюминиевые квасцы):

$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \quad \text{или} \quad K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$$

были известны еще в древности. Они применялись в фармации, в медицине, при обработке кож, при крашении тканей и т. д.).

Вот эти-то квасцы и исследовал Д. Гебер, а тот «спирт», о котором он говорит, и был серной кислотой. Но этот факт остался в истории химии просто установлением нового, ранее неизвестного вещества — серной кислоты. Специально же в то время ее еще не получали.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ НИТРОЗНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Получать серную кислоту стали в средние века. Способ получения серной кислоты, применявшийся алхимиками и существовавший до XVIII в., основывался на разложении сульфатов при нагревании. Об этом упоминает в своих трудах Альберт Великий, живший в XIII в.,— доминиканский монах, ставший затем епископом, убежденный алхимик. Он сообщает о том, что серную кислоту получали нагреванием железного купороса (отсюда ее название — купоросный спирт) и квасцов, а также нагреванием серы с селитрой.

В сочинениях немецкого алхимика Василия Валентина также сказано о том, что ему и его предшественникам был известен способ получения серной кислоты как из железного купороса его перегонкой, так и из серы сжиганием ее с селитрой. По его наблюдениям дымящая серная кислота получалась вначале в Нордгаузене на Гарце (отсюда ее название — нордгаузенская), а позднее в Богемии (сочинения Василия Валентина относятся к XV—XVI вв.).

Особенно способствовали изучению серной кислоты наблюдения, сделанные Андреем Либавием, который жил в XVI — начале XVII в., в эпоху Возрождения, был врачом и занимался химией, признавая ее большую важность для медицины. Андрей Либавий показал, что серная кислота, получаемая при горении серы в селитре или при прокаливании купоросов и квасцов, одинакова. Это было очень важное наблюдение. На его основе в XVII в. французские химики Николя́ Лефевр и Николя́ Лемери предложили в 1666 г. производить серную кислоту, используя эти известные уже два способа. Так возник старейший технический способ получения серной килоты — камерный, который впоследствии стал называться нитрозным. Впервые в промышленности он был осуществлен в Англии (1740) и состоял в сжигании смеси серы и селитры в ковше, подвешенном в стеклянном баллоне емкостью 300 *л*, в котором находилось некоторое количество воды. При этом выделялись газы, содержавшие значительные количества сернистого ангидрида (SO_2) и окислов азота (NO, NO_2, N_2O_3), которые, реагируя с водой и кислородом воздуха, образовывали серную кислоту. (О том, зачем нужна селитра в этом способе, и о роли оксидов азота будет рассказано дальше.)

Следующим шагом был переход от стеклянных баллонов к кубообразным камерам. В 1746 г. в Шотландии применили при получении серной кислоты свинцовые камеры (отсюда название — «ка-

мерный» процесс). В 1774 г. Ле-Фоллье во Франции улучшил этот метод, введя в камеры водяной пар. В свинцовые камеры вводили смесь серы и селитры, все отверстия в камере закрывали и поджигали смесь. Образующаяся серная кислота растворялась в воде, покрывавшей дно камер. По окончании процесса камеры вентилировали. После нескольких подобных операций получалась серная кислота соответствующей крепости. Таким образом, производство серной кислоты велось периодически.

В конце же XVIII в., а именно начиная с 1793 г., над усовершенствованием камерного процесса плодотворно работали французы, профессор прикладной химии Н. Клеман и фабрикант Ш. Дезорм, которые доказали возможность непрерывного проведения процесса получения серной кислоты.

С начала XIX в. непрерывный метод получения серной кислоты в камерных системах имел уже значительное распространение. Стало увеличиваться количество камер в установках. Так, в 1805 г. в Эдинбурге (Шотландия) работала сернокислотная установка, состоявшая из 360 камер, по 6 $м^3$ каждая.

Н. Клеман и Ш. Дезорм дали важное объяснение действия селитры (соли азотной кислоты) в этом процессе. Ведь, казалось бы, селитра или азотная кислота (точнее, оксиды азота, которые образовывались в камерах) не нужны для получения серной кислоты, в состав молекулы которой не входит азот. Однако на деле это оказывалось не так. Без оксидов азота серная кислота этим способом не получается. По мнению Н. Клемана и Ш. Дезорма, селитра, применяемая в нитрозном методе получения серной кислоты, является только «орудием», или передатчиком, кислорода при окислении серы сначала в оксид серы (IV), а потом в оксид серы (VI).

Многие ученые, в частности крупнейший химик конца XVIII— первой половины XIX в. швед Йенс Якоб Берцелиус, считали, что одним из основных этапов образования серной кислоты в присутствии оксидов азота является окисление оксида серы (IV) в газовой фазе. Была предложена следующая простая схема:

$$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

$$NO + {}^1/_2O_2 \rightarrow NO_2$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Мы видим, что эта схема как будто согласуется с описанием прохождения камерного процесса Н. Клеманом и Ш. Дезормом. Но, оказывается, дело обстояло не так просто. Однако окончательно механизм реакции получения серной кислоты камерным, или нитрозным, методом был выяснен позднее.

В первых установках оксиды азота (после окисления сернистого газа) выбрасывались в воздух. Но в 1827 г. один из самых выдающихся химиков первой половины XIX в. Жозеф Луи Гей-Люссак

предложил поставить вслед за камерами башню для улавливания оксидов азота, орошаемую серной кислотой и заполненную коксом. В 1842 г. он сконструировал такую башню, которая в технологии серной кислоты носит его имя. С 1859 г. по предложению английского инженера-химика Д. Гловера перед камерами стали устанавливать башню, в которой кислота, приходящая из поглотительной башни, освобождалась от оксидов азота. Но широко вошел в практику этот аппарат лишь с 1871 г., когда известный немецкий инженер и химик Герман Лунге теоретически обосновал камерный процесс и, в частности, необходимость башни Гловера, которая обеспечивала камеры оксидами азота. Этим фактически было закончено создание классической камерной системы.

Впоследствии, в целях увеличения производства, камеры стали заменяться башнями, заполненными насадками и орошаемыми нитрозой[1]. Первая башенная система появилась в Германии в 1907 г.

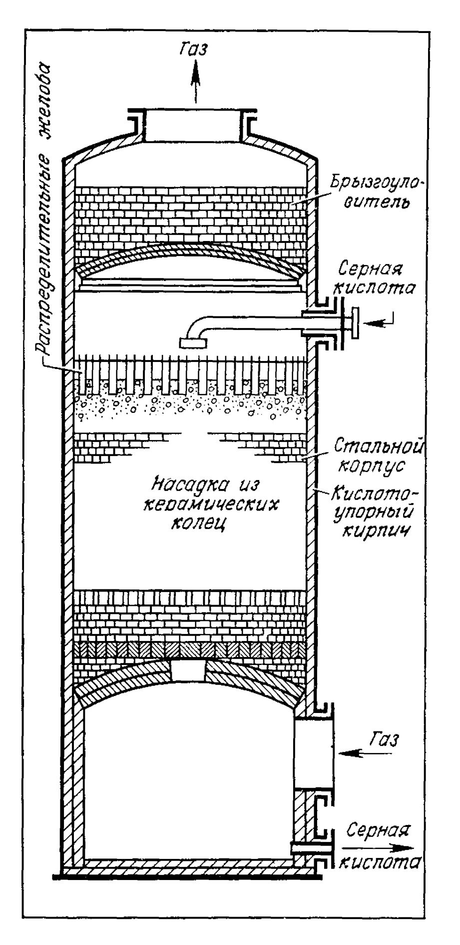


Рис. 93. Разрез свинцовой камеры для производства серной кислоты периодического действия.

Самый первый камерный завод по получению серной кислоты возник в Англии в 1746 г., несколько позднее во Франции — в 1766 г. В России серная кислота впервые стала получаться на заводе князя Голицына под Москвой в 1805 г. В Германии первый камерный завод был введен в строй позднее, чем в России, а именно в 1820 г. в Нотшаппеле, близ Дрездена.

В 1842 г. началось промышленное производство одного из важнейших минеральных удобрений — суперфосфата, где необходима была серная кислота. Первый завод суперфосфата был построен в Англии (предпосылками послужили агрохимические исследования выдающегося немецкого химика Юстуса Либиха). Системати-

[1] Раствор оксидов азота в водных растворах серной кислоты.

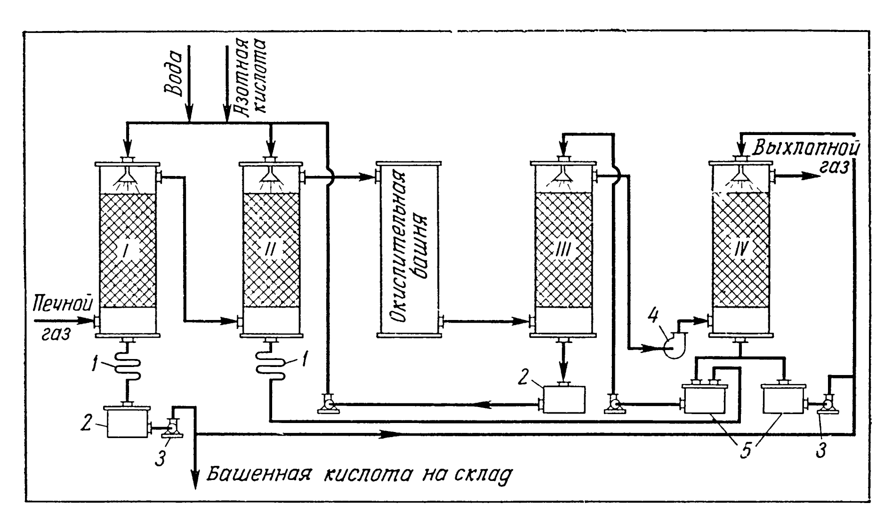


Рис. 94. Схема получения серной кислоты башенным методом.

ческое производство минеральных удобрений, в частности суперфосфата, обуславливало дальнейший рост сернокислотного производства и увеличение числа сернокислотных заводов.

Процесс получения серной кислоты камерным (или башенным) способом называется нитрозным, по названию того промежуточного вещества, которое образуется при этом процессе. Что же это за вещество?

Еще в 1812 г. выдающийся английский химик Гэмфри Дэви заметил образование в камерах белых кристаллов, расплывающихся на воздухе. Существование этих кристаллов, которое стало известно многим исследователям, привело к мысли, что процессы, происходящие в камерах, более сложные, чем это предполагалось.

И действительно, исследованиями многих инженеров и химиков во второй половине XIX в., например Э. Пелиго, Ф. Рашига, Ф. Траутца, Э. Абеля и др., а особенно Г. Лунге, был установлен состав «камерных» кристаллов, которыми оказалась нитрозилсерная кислота. Механизм образования ее можно представить так:

$$2SO_2 + N_2O_3 + H_2O + O_2 = 2HNSO_5$$

Г. Лунге считал, что азот в нитрозном процессе получения серной кислоты действует в трехвалентном состоянии, а именно в форме оксида азота N_2O_3. Как показали дальнейшие исследования, особенно советских ученых А. В. Тихонова, В. Н. Шульца, С. Д. Ступникова, И. Н. Кузьминых, К. М. Малина и др., в теории Лунге действительно было рациональное зерно. На основании анализа и проверки предыдущих теорий, а также большого экспериментального материала профессор К. М. Малин предло-

жил схему нитрозного процесса. Суммарное уравнение реакции получения серной кислоты нитрозным методом (исключая промежуточные продукты) выражается так:

$$H_2SO_3 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO + H_2O$$

(HNO_2 — это азотистая кислота, так же как и оксид азота N_2O_3, содержит трехвалентный азот; она образуется в цикле реакций нитрозного процесса).

Мы рассмотрели кратко развитие технологических схем и теории нитрозного процесса получения серной кислоты. Такая кислота не особенно чистая и не концентрированная. Поэтому область применения ее ограничена. В таких производствах, как получение взрывчатых веществ, или в органическом синтезе, который особенно бурно стал развиваться с начала XX в., нужна более концентрированная и гораздо более чистая кислота. Для таких целей используется серная кислота, получаемая другим методом — контактным.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КОНТАКТНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Само по себе название «контактный» подразумевает наличие какого-то контакта, или «контактного» вещества, при помощи которого происходит химическая реакция, в данном случае окисление оксида серы (IV) в оксид серы (VI):

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

При взаимодействии оксида серы (VI) с водой образуется серная кислота:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Но реакция между оксидом серы (IV) и кислородом не идет даже при нагревании. Но если смесь этих веществ привести в соприкосновение с некоторыми накаленными металлами или их соединениями, то образуется оксид серы (VI). Это было обнаружено почти одновременно англичанином П. Филлипсом в 1831 г. и немецким химиком И. В. Деберейнером в 1832 г. В 1831 г. П. Филлипсу был выдан патент на получение серной кислоты новым способом. В этом патенте описывается производство серной кислоты «посредством мгновенного соединения сернистого ангидрида с кислородом воздуха... упомянутая смесь в соответствующих отношениях составных частей пропускается... через накаленную трубку из фарфора или другого материала... В трубке находится тонкая платиновая проволока или платина в каком-либо другом тонко распределенном состоянии».

И. Деберейнер в 1832 г. применял в качестве «контактного» вещества мелкораздробленную платину, а другой немецкий ученый — Г. Магнус в этом же году — платиновую губку.

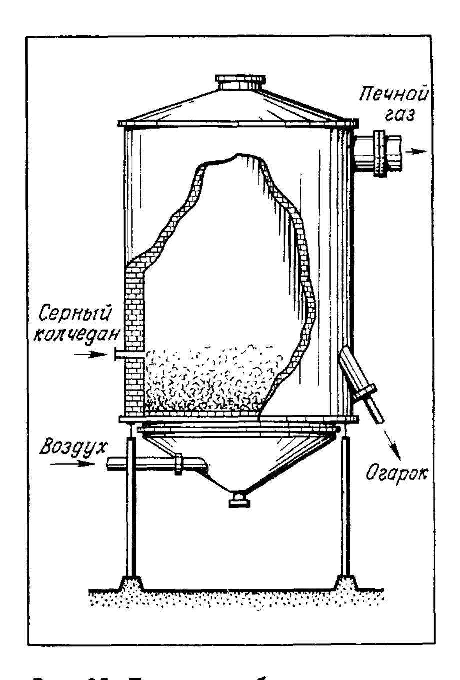


Рис. 95. Печь для обжига колчедана в «кипящем слое».

Так, рассматривая развитие контактного способа получения серной кислоты, начиная с самого первого момента его возникновения, мы сталкиваемся с явлением, которое впоследствии получило в химии название катализа. Сущность его состоит в следующем: многие химические реакции происходят только в присутствии веществ, которые не являются реагентом в этой реакции, но своим присутствием и соответствующим поведением направляют данную реакцию по нужному пути. Различным типам реакций (окисления, гидрирования и т.д.) соответствуют более или менее определенные контактные вещества, или катализаторы (подробнее о катализе см. в следующих статьях). Так, для окисления оксида серы (IV) первым установленным катализатором была платина. Но платина очень дорогой металл, поэтому в дальнейшем исследователи стали искать другие подходящие катализаторы. В середине XIX в. было установлено каталитическое действие на реакцию окисления оксида серы (IV) пемзы, пропитанной перекисью марганца (И. Шнейдером и Р. Ламингом), оксида железа (французом Блондó), а затем смеси оксидов железа, меди и хрома (Л. Велером).

Вначале сырьем в контактном методе получения серной кислоты служила сера, которая предварительно сжигалась для образования оксида серы (IV). Но уже в 1833 г. француз Перрé получил патент после проведения им опытов сжигания серного колчедана FeS_2 (пирита), в результате чего выделялся оксид серы (IV). А в 1836 г. он сконструировал печь для сжигания колчедана и также получил патент.

До этого поставщиком серы в Европе была в основном Италия. В 1838 г. произошло повышение цен на итальянскую серу (с 5 до 14 фунтов стерлингов), правда, впоследствии его отменили, но тем не менее это послужило значительным толчком для замены серы в контактном методе получения серной кислоты колчеданом. В 40-х годах XIX в. началось вытеснение серы колчеданом. Особенно это усилилось в 50-е годы XIX в., когда в 1855 г. были открыты крупнейшие месторождения колчедана в Испании и Португалии, а в 1859 г. — крупное месторождение в Норвегии.

В этом же году впервые использовали еще одно сырье для контактного метода получения серной кислоты — газы, отходящие при металлургическом производстве. В 1859 г. в Окере (Германия) был построен первый завод на газах металлургических печей. Впоследствии этот источник оксида серы (IV) стал широко применяться и применяется до сих пор.

В этот же период середины XIX в. (40-е — начало 60-х годов) были предприняты попытки усовершенствовать аппаратуру для контактного получения серной кислоты. Как выразился фактический основатель современного контактного способа получения серной кислоты немецкий химик и инженер Рудольф Книч, авторы многочисленных работ этого периода поставили перед собой «великую цель» замены камерного способа контактным.

При создании промышленности искусственных красителей появилась настоящая потребность в высококонцентрированной серной кислоте, которую не мог дать камерный способ.

Выполнению именно этой задачи были посвящены работы Клеменса Винклера, начавшиеся в середине 70-х годов XIX в. Применяя в качестве катализатора тонкораспыленную платину на асбесте и выбирая соответствующие пропорции газов в смеси, К. Винклер получил хороший выход оксида серы (IV) (75%).

В конце XIX в. и особенно в начале XX в. потребность в высококонцентрированной серной кислоте (олеуме) стала еще более возрастать в связи с бурным развитием органического синтеза. В 1897 г. был построен первый контактный сернокислотный завод в России (Тентелевский завод в Петербурге), который систематически начал работать с 1903 г. Начиная с 1901 г. Р. Книч провел глубокие исследования процесса контактного получения серной кислоты. Им были сделаны важные теоретические выводы, которые легли в основу проведения этого процесса. С этого момента контактный способ получения кислоты становится на «современные рельсы».

В это же время, а именно в 1901—1902 гг., Де-Хэн взял первые патенты на применение ванадиевых соединений в качестве катализаторов для контактного процесса получения серной кислоты. Применять же ванадиевые катализаторы стали только в 1920—1930 гг., особенно в результате работ советских ученых А. Е. Ададурова и Г. К. Борескова. В настоящее время почти повсеместно в этом промышленном процессе применяются ванадиевые катализаторы.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

И у нас, и за рубежом серная кислота получается двумя способами: контактным и нитрозным. Как мы уже теперь знаем, вначале возник нитрозный способ, а потом контактный. Но контактный способ, ввиду того что при нем получается более крепкая и чистая кислота, стал все более и более вытеснять нитрозный. Кроме того,

при нитрозном способе происходит загрязнение атмосферы вредными оксидами азота, а также расходуется азотная кислота. Поэтому в последнее время новые заводы для получения серной кислоты строятся только по контактному методу. А заводы, которые работают по нитрозному методу, в основном усовершенствуются. В Советском Союзе с 1953 г. сернокислотные заводы строятся только по контактному методу.

Какие же главные задачи стоят перед сернокислотным производством и в каком направлении требуется его совершенствование?

Отметим основные моменты.

1. Серную кислоту получают из следующих видов сырья: серного колчедана (более половины серной кислоты), отходящих газов металлургических производств, серы, сероводорода. Одной из первых задач является более полное использование отходящих газов металлургической промышленности (особенно таких, где концентрация SO_2 не ниже 4%); использование сероводорода, который является отбросом коксохимических и нефтеперерабатывающих заводов; использование серного колчедана, который является отходом в цветной металлургии, и извлечение из него серы возможно наиболее экономически выгодным способом.

2. Одной из важных задач является усовершенствование методов обработки сырья и, в частности, обжиг серного колчедана. Теперь основное направление в технике обжига колчедана — принцип «кипящего» слоя, сущность которого состоит в проведении обжига зернистого материала при 800—900° С так, что частицы обжигаемого сырья находятся под действием направленного снизу воздушно-газового потока в непрерывном хаотическом движении. Каждая частица обжигаемого сырья омывается в этом случае газами, содержащими кислород, и происходит почти полное сгорание колчедана, степень выгорания серы при котором достигает 97—99%. Разрабатываются печи-котлы с двумя и более «кипящими» слоями.

3. Технический прогресс в контактном процессе получения серной кислоты идет также и по пути усовершенствования «контактных аппаратов» (контактный аппарат — это особый сосуд, в котором находится катализатор и где происходит сама реакция окисления оксида серы), а также создания новых.

Если раньше реагирующие газы проходили сквозь неподвижный слой катализатора, то теперь применяют «кипящий» слой катализатора. В настоящее время используются контактные аппараты с несколькими «кипящими» слоями.

Здесь следует сказать о развитии в последнее время методов математического моделирования, которые позволяют определить наилучший режим для протекания процесса. (Математическое моделирование сложных процессов осуществляется с помощью электронно-вычислительных машин.)

В сернокислотном производстве объектами математического моделирования в последнее время стали обжиговые печи «кипяще-

го» слоя и контактный аппарат. Математическая модель контактного аппарата разработана у нас академиком Г. К. Боресковым и чл.-корр. АН СССР М. Г. Слинько. На основе этой модели установлены наилучшие условия загрузки в реактор катализатора и лучший температурный режим его работы.

4. Очень важным является автоматизация производства серной кислоты. Производство серной кислоты непрерывно, причем все основные аппараты, составляющие технологическую схему, соединены последовательно. При перебоях в работе одного аппарата нарушается режим работы последующих аппаратов. Поэтому введение автоматических методов контроля и регулирования процесса, т. е. полная автоматизация производства, имеет большое значение.

В химической, и в частности в сернокислотной, промышленности автоматизация особенно важна потому, что в ходе химических процессов возможно выделение в атмосферу производственных помещений вредных продуктов (газы, пары, пыль и т. д.). В таких помещениях обслуживающий персонал должен отсутствовать.

Разрабатываются схемы полной автоматизации получения серной кислоты из концентрированного оксида серы (IV), сероводорода и природной серы, включая пуск, остановку и вывод системы из аварийного состояния. Такой полностью автоматизированный цех-автомат может работать «на замке», т. е. без непосредственного участия обслуживающего персонала. Создание цехов-автоматов в производстве серной кислоты — важная задача ближайшего будущего.

Все эти направления усовершенствования технологических способов получения серной кислоты, а также и другие, не упомянутые здесь (например, создание контактно-башенного способа получения серной кислоты и еще многое другое), преследуют в конечном счете одну цель — полнее удовлетворить запросы народного хозяйства.

И в Советском Союзе, и за рубежом наблюдается постоянное увеличение мощности при строительстве новых сернокислотных заводов и при реконструкции старых.

Сейчас в СССР уже работают установки мощностью 360 тыс. *т* в год. В ближайшей пятилетке намечено еще больше увеличить мощность отдельных сернокислотных заводов.

Эти планы требуют усилий многих людей: и инженеров, разрабатывающих новую аппаратуру, и технологов, усовершенствующих технологические схемы процессов получения серной кислоты, и ученых-теоретиков, и исследователей, разрабатывающих теоретические основы ведения этих процессов. Только при совместной работе ученых-теоретиков и инженеров-практиков возможно в настоящее время успешное решение важных практических задач.

X. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

А. П. Пурмаль

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Более ста миллионов двигателей внутреннего сгорания выбрасывают в атмосферу Земли вредные газы — оксид углерода(II), оксид азота (II), ядовитые органические вещества. Борьба с загрязнением воздуха — одна из самых больших задач, стоящих сегодня перед человечеством.

Проект нового «чистого» двигателя предложил изобретатель N (Некий). В трубку, заполненную катализатором, поступает вода; под действием катализатора она разлагается на водород и кислород:

$$H_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} H_2 + {}^1/_2 O_2$$

Известно, что в обычных условиях водород и кислород не вступают в реакцию — их смесь может храниться долго. Смесь водорода и кислорода поступает из каталитической трубки в рабочий цилиндр двигателя. Проскакивает электрическая искра, и смесь воспламеняется — быстро происходит реакция:

$$H_2 + {}^1/_2 O_2 = H_2O$$

При этом выделяется около 58 тыс. *кал* теплоты на 1 *моль* (18 *г*) образовавшейся воды. Теплоемкость паров воды ≈ 8 *кал*/(*моль*·*град*). Выделившаяся теплота нагреет пары воды на несколько тысяч градусов. В несколько сот раз вырастет давление:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2},$$

и поршень двигателя совершит рабочий ход. При обратном движении поршня в атмосферу будут выброшены пары воды вместо вредных оксидов углерода, азота и той же воды, которые образуются при горении смеси бензина и воздуха в цилиндре обычного двигателя.

«Этот двигатель совершенно не загрязняет атмосферу, — заканчивает изобретатель N описание своего проекта. — Я не указываю, какой катализатор нужно использовать, но весь научно-технический опыт показывает, что для любой реакции можно подобрать катализатор».

Ну что же, двигатель действительно замечательный. Но N упустил еще одно важное свойство двигателя. Ведь если пары воды не выбрасывать в атмосферу, а снова направлять в трубку, заполненную катализатором, можно повторить описанный процесс, т. е. замкнуть цикл:

$$H_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} H_2 + {}^1/_2\,O_2$$
$$\nwarrow \qquad \swarrow$$
$$H_2O + \text{работа}$$

Двигатель изобретателя N не только «чистый», но и «вечный». Он может непрерывно совершать работу без затраты энергии. А проекты таких двигателей, как известно, не рассматриваются потому, что энергия не творится и не исчезает, а лишь переходит из одной формы в другую.

Ошибочное предложение N возникло из-за незнания одного из основных законов катализа: катализатор увеличивает скорость химической реакции, но не меняет положения равновесия. Для читателя, впервые знакомящегося с учением о химических процессах, понятия «скорость» и «равновесие» в применении к химическим системам требуют пояснения.

Химическая реакция — это такое изменение веществ, при котором образуются или разрываются связи между атомами, т. е. одни вещества (вещество) превращаются в другие. Время, за которое химическая система проходит путь от исходного состояния (реагенты) до конечного (продукты), характеризует скорость реакции. Количественной мерой пути, пройденного реакцией, служит изменение концентраций веществ. В курсе физики рассматриваются понятия средней и мгновенной скорости движения тел

$$\bar{v} = \frac{\Delta s}{\Delta t} \text{ и } v = \lim_{\Delta t \to 0} \left(\frac{\Delta s}{\Delta t}\right),$$

где s, t, v — путь, время и скорость[1].

Подобным же образом выражают и скорость химических реакций

$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \text{ и } v = \lim_{\Delta t \to 0} \left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right),$$

где c, t, v — концентрация, время и скорость реакции.

---

[1] limit(lim)—в переводе с латинского означает предел, к которому стремится отношение $\frac{\Delta s}{\Delta t}$ при $\Delta t \to 0$.

Для реакции $H_2+I_2=2HI$, например, скорость можно выразить через изменение концентрации любого из веществ. Если реакция протекает слева направо, концентрации водорода и иода будут уменьшаться, а концентрация иодоводорода — увеличиваться по ходу реакции. Для мгновенной скорости реакции можно записать выражение:

$$v = -\frac{\Delta [H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [I_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta [HI]}{\Delta t} \text{ при } \Delta t \to 0.$$

Химические символы веществ, заключенные в квадратные скобки, обозначают концентрации этих веществ.

Основным законом кинетики — науки о скоростях химических реакций — является установленный опытным путем закон: скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ, т. е. для рассматриваемой реакции:

$$v = k[H_2][I_2],$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Физический смысл этого коэффициента стал понятным позднее, после создания молекулярно-кинетической теории веществ. Молекулы находятся в непрерывном движении, сталкиваются, разлетаются, ударяют в стенки сосуда. Для того чтобы произошла химическая реакция образования иодоводорода, молекулам водорода и иода надо столкнуться. Число же таких столкновений будет тем больше, чем больше молекул H_2 и I_2 содержится в объеме, т. е. чем больше будут величины $[H_2]$ и $[I_2]$. Но молекулы движутся с разными скоростями, и суммарная кинетическая энергия двух сталкивающихся молекул будет различной. Если столкнутся самые быстрые молекулы водорода и иода, энергия их может быть такой большой, что молекулы «разобьются» на атомы иода и водорода, разлетающиеся и взаимодействующие затем с другими молекулами:

$$H_2 + I_2 \to 2H + 2I$$

и, далее,

$$H + I_2 \to HI + I$$

Если энергия сталкивающихся молекул меньше, но достаточно велика для ослабления связей H—H и I—I, произойдет реакция образования иодоводорода:

$$\begin{matrix} H & & I & & H\cdots I & & H-I \\ | & + & | & \to & | & \to & \\ H & & I & & H\cdots I & & H-I \end{matrix}$$

У большинства же сталкивающихся молекул энергия меньше необходимой для ослабления связей в H_2 и I_2. Такие молекулы «тихо» столкнутся и также тихо разойдутся, оставшись тем, чем они были,

H_2 и I_2. Таким образом не все, а лишь часть столкновений приводит к химической реакции.

Коэффициент пропорциональности k показывает число результативных, приводящих к реакции соударений при концентрациях $[H_2] = [I_2] = 1$ *моль/л*. Величину k называют константой скорости реакции. Но постоянна эта величина лишь при постоянной температуре. С ростом температуры увеличивается доля быстрых молекул, столкновения которых приводят к реакции, т. е. увеличивается константа скорости. Химические реакции протекают тем быстрее, чем выше температура. Но увеличение константы скорости не безгранично. При какой-то температуре энергия молекул станет столь большой, что практически все соударения реагентов будут результативными. В случае химически активных частиц уже при обычной температуре реакция происходит при каждом столкновении частиц. Одна из таких сверхбыстрых реакций — хорошо известная реакция нейтрализации кислоты щелочью. Другой тип сверхбыстрых реакций — взаимодействие атомов и осколков молекул — свободных радикалов. Так, при облучении воды рентгеновскими лучами или γ-лучами кобальтовой пушки разрывается связь H—OH и образуются атомы H и свободный радикал OH. Реакции $H + H = H_2$, $H + OH = H_2O$, $OH + OH = H_2O_2$ также происходят при каждом соударении. Химические реакции обратимы.

В смеси водорода и иода при соударениях H_2 и I_2 образуются молекулы HI со скоростью

$$\frac{d[HI]}{dt} = k_1 [H_2][I_2]$$

По мере израсходования H_2 и I_2 скорость образования будет уменьшаться. В смеси будет расти число молекул HI и соответственно будет увеличиваться число столкновений между молекулами HI. При столкновении двух быстрых молекул будет происходить обратная реакция:

$$\begin{matrix} H \\ | \\ I \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ I \end{matrix} = \begin{matrix} H \cdots\cdots H \\ | \qquad\quad | \\ I \cdots\cdots I \end{matrix} = \begin{matrix} H—H \\ \\ I—I \end{matrix}$$

Настанет такой момент, когда скорости образования иодоводорода из H_2 и I_2 и разложения иодоводорода на H_2 и I_2 сравняются

$$k_1 [H_2][I_2] = k_1 [HI]^2$$

и состав системы больше изменяться не будет. О такой системе говорят, что она находится в равновесии. Состояние равновесия химической системы определяется равенством скоростей прямой и обратной реакций. Это равенство скоростей, т. е. динамическая природа равновесия, отличает истинное состояние равновесия от равновесия неустойчивого, ложного. В системе, находящейся в неустойчивом равновесии, не происходит изменения состава, как и

в случае истинного равновесия. Но причина неизменности состава другая. К состоянию истинного равновесия различные химические системы приходят за различное время. При реакции H_3O^+ с OH^- равновесие

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

устанавливается практически мгновенно, а молекулы водорода и иода медленно переходят в молекулы иодоводорода. Скорость превращения может быть столь мала, что при измерении не удается обнаружить изменения концентраций веществ. Это и есть состояние ложного, неустойчивого равновесия. В таком состоянии находится «гремучая» смесь водорода и кислорода, пласт торфяной крошки на воздухе, металлические изделия, раствор перекиси водорода и другие химические системы. Такие системы можно уподобить кегле, которая может стоять сколь угодно долго, но опрокидывающейся от толчка. Система же в состоянии истинного равновесия подобна игрушке «ванька-встанька» — толчком можно нарушить равновесие, но оно восстановится вновь. С ростом температуры скорость химических реакций, скорость приближения системы к равновесию увеличивается. Смесь водорода с кислородом превращается в воду, торф сгорает до оксида углерода (IV) и воды, металлическая поверхность окисляется, перекись водорода разлагается на воду и кислород. Ускорить переход системы в состояние устойчивого равновесия можно не только повышением температуры, но и добавкой в химическую систему катализатора—вещества, которое к концу реакции остается неизменным. Развитие науки о катализе не достигло еще такого уровня, чтобы можно было предсказать, какое вещество будет в наибольшей мере ускорять ту или иную реакцию. Приходится поэтому испытывать различные вещества и искать среди них хороший катализатор, ускоряющий медленно идущий процесс установления равновесия. Эффект каталитического воздействия может быть очень велик, в особенности в случае системы, находящейся в неустойчивом равновесии. Но бесполезно искать вещество-катализатор, которое привело бы к протеканию химической реакции — изменению состава системы, если система эта находится в состоянии истинного равновесия. Это утверждение проще всего доказывается способом «от противного». Если бы катализатор изменял состав равновесной системы, не изменяясь при этом сам, можно было бы совершать работу, не затрачивая энергии: равновесная смесь веществ, проходя через слой катализатора, изменяла бы свой состав, а затем без катализатора возвращалась бы в состояние равновесия, совершая при этом работу, как это и предложил изобретатель N. Осуществление такого процесса противоречит одному из основных законов природы — закону сохранения энергии. Может показаться непонятным, что катализатор ускоряет реакцию водорода с иодом: например, когда смесь молекул водорода, иода и иодоводорода неравновесна и «вдруг» перестает действовать, когда концентрации этих молекул становятся равновесными. На самом деле

никакого прекращения действия катализатора нет. Введение катализатора в равной мере увеличивает константы скорости прямой и обратной реакции. В отсутствие катализатора состояние равновесия определяется равенством:

$$k_1[H_2][I_2] = k_{-1}[HI]^2,$$

а в присутствии катализатора—равенством:

$$k_1^1[H_2][I_2] = k_{-1}^1[HI]^2$$

при этом

$$k_1^1 > k_1 \quad \text{и} \quad k_{-1}^1 > 1, \quad \text{но} \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_1^1}{k_{-1}^1}$$

В равновесной системе в присутствии катализатора прямая и обратная реакции осуществляются с равными скоростями, большими, чем в отсутствие катализатора.

Как же действуют, почему ускоряют реакции небольшие добавки некоторых веществ? В общем виде вопрос сводится к тому, что катализатор изменяет механизм реакции, путь, по которому происходит переход исходных веществ в конечные. Представьте, как в жаркий летний день десятки тысяч горожан едут на пляж, расположенный на другой стороне реки. К реке они подходят пешком, подъезжают на велосипедах, машинах и встают в длинную очередь, потому что переправа на другой берег происходит по узкому пешеходному мостику со скоростью сначала 100 человек в минуту. Подвозя людей к реке дополнительным транспортом, можно лишь увеличить очередь к мостику, но не скорость процесса попадания из города на пляж. Переход через мостик является самой медленной стадией, определяющей скорость всего процесса. Ускорить процесс можно, изменив способ, механизм переправы через реку: вместо мостика — паром, лодка, катер. При этом может оказаться, что ждать у переправы уже не придется. Лимитирующей стадией, определяющей скорость процесса, станет переезд от города к реке. В этих новых условиях подвоз к реке на автобусах — ускорение стадии, ставшей лимитирующей, приведет вновь к увеличению скорости всего процесса. Это и есть очень близкая аналогия химического, многостадийного процесса и ускоряющего воздействия катализаторов. Очень простую реакцию разложения перекиси водорода записывают в форме химического уравнения:

1. $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

Механизм же реакции, путь превращения перекиси водорода в воду и кислород складывается из трех стадий:

2. $H_2O_2 + H_2O = H_3O^+ + HO_2^-$
3. $HO_2^- + H_2O_2 = H_2O + O_2 + OH^-$
4. $OH^- + H_3O^+ = 2H_2O$

Сложив уравнения 2, 3, 4, получим суммарное уравнение реакции 1. Равновесия 2,4 устанавливаются быстро, практически мгновенно, а взаимодействие HO_2^- с H_2O_2 происходит очень медленно, месяцами и годами. Реакция 3 — «мостик через реку», и скорость разложения перекиси водорода будет равна скорости реакции 3.

Скорость самой медленной стадии определяет скорость всего процесса.

Если в раствор перекиси водорода добавить небольшое количество ионов железа, скорость реакции возрастает в сотни и тысячи раз. Химический процесс при этом пойдет совсем по другому, более длинному, но более быстрому пути:

5. $HO_2^- + Fe^{3+} = Fe^{2+} + HO_2$

6. $HO_2 + Fe^{3+} = Fe^{2+} + O_2 + H^+$

7. $Fe^{2+} + H_2O_2 = Fe^{3+} + OH + OH^-$

8. $OH^- + H_2O_2 = H_2O + HO_2$

9. $Fe^{2+} + HO_2 = Fe^{3+} + HO_2^-$

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

Если сложить все эти реакции, мы снова получим суммарное уравнение 1, не включающее ионов железа. Но скорость реакции будет тем больше, чем больше концентрация ионов железа.

Если добавить в раствор перекиси водорода биологический катализатор, называющийся каталазой, скорость реакции 1 возрастет намного сильнее, чем от добавки ионов железа. При этом разложение перекиси будет происходить по другому механизму, чем в случае ионов железа:

10. $H_2O_2 + \text{кат.} = H_2O_2 \cdot \text{кат.}$

11. $H_2O_2 \cdot \text{кат.} + H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + \text{кат.}$

Кстати, многим приходилось наблюдать эту реакцию. Белая пена, появляющаяся при смачивании ранки раствором перекиси, — это пузырьки кислорода, появляющегося при разложении ее каталазой, которая содержится в красных кровяных тельцах — эритроцитах. Разложение перекиси водорода можно ускорить, если опустить в раствор серебряную или медную пластинку, если насыпать порошок угля. Механизм процесса будет другим, чем при добавках ионов железа, каталазы, но общим будет то, что во всех случаях реакция происходит по обходному пути, не включающему медленную стадию 3.

Интересен эффект смешанного катализа. Пусть из двух веществ (I и II) лишь добавка I вызывает ускорение реакции. Но если ввести оба вещества, ускорение реакции происходит в большей степени.

Введя вещество I, мы создали возможность «обхода» лимитирующей стадии. Но в новом механизме протекания процесса в присутствии катализатора 1 также существует какая-то лимитирующая стадия. Добавки вещества II приводят к иному, более быстрому механизму осуществления этой стадии и тем самым увеличивают скорость каталитического процесса. Идеальным примером смешанного катализа являются химические процессы, проходящие в живой клетке. До двух тысяч реакций, складывающихся из различных последовательных стадий, происходит внутри химического микрокомбината. При этом все стадии осуществляются каталитически под действием природных катализаторов — ферментов.

Катализ — мощное средство интенсификации производства химических веществ, потребление которых неуклонно растет во всех областях технической деятельности человека. Поиск новых катализаторов для важнейших процессов — трудное, но увлекательное занятие, успех которого определяется глубиной познания механизма химического превращения и, конечно, четким пониманием основных законов кинетики и катализа.

В. А. Крицман

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ Я. Г. ВАНТ-ГОФФА

30 августа 1852 г. в семье врача в Роттердаме (Голландия) родился сын — Якоб Генрих Вант-Гофф, ставший впоследствии крупнейшим физико-химиком мира. Работы Я. Г. Вант-Гоффа заложили основы трех основных областей современной химии — кинетики, учения о растворах и стереохимии. Очень рано сказались его большие способности к естественным наукам. Уже первый школьный учитель отмечал, что Я. Вант-Гофф был самым прилежным и способным учеником, особенно он любил математику. Одновременно мальчик получал первые призы за пение и игру на рояле в школе «Общества содействия музыкальному искусству» и увлекался коллекционированием насекомых.

В этой богатой интересами жизни маленького Я. Вант-Гоффа до пятнадцати лет не было места для химии. Лишь в 1867 г он поступил в школу второй ступени и впервые начал изучать химию. Новая наука очень понравилась Я. Вант-Гоффу. Все свое свободное время он посвящал химическим опытам. Нередко вместе со своим другом Я. Вант-Гофф проникал по воскресеньям в школу, чтобы продолжить эксперименты. Когда швейцар сообщил об этом директору школы, юным химикам было строго-настрого запрещено работать без наблюдения взрослых. Впоследствии эти опыты были перенесены на квартиру Я. Вант-Гоффа, куда зрителями приглашались его соученики и их родители.

В июне 1869 г. Я. Вант-Гофф выдержал первым по провинции Южная Голландия абитуриентский экзамен для поступления в Высшую политехническую школу в Дельфте. Уже в то время он хорошо представлял потенциальные возможности химии. На вопрос экзаменатора, как далеко может идти органический синтез, 17-летний выпускник средней школы ответил: «До клетки». Но для того чтобы химия действительно была в состоянии дойти до клетки, нужен был долгий путь, заметными вехами на котором оказались работы Я. Вант-Гоффа.

Завершив трехгодичный курс в Высшей политехнической школе за два года, молодой технолог поступил в 1871 г. на первый курс Лейденского университета. Он много времени уделял зоологии, философии, глубоко знал поэзию, особенно английскую. Его идеалом в то время был Ч. Байрон. В письме отцу Я. Вант-Гофф писал: «Если бы я не был пленен исключительно субъективным Байроном, то я вскоре превратился бы в высушенный наукой конгломерат»[1]. Более того, в то время он думал целиком посвятить себя поэзии и даже послал сборник своих стихов знакомому литератору, который не посоветовал Я. Г. Вант-Гоффу стать поэтом. В значительной степени это заставило Я. Вант-Гоффа более практически отнестись к выбору своего будущего. «Время мечтаний прошло, — писал он отцу в 1872 г., — звон башни как бы дергает меня за уши и заставляет садиться за работу над дифференциальными исчислениями»[2].

Я. Вант-Гофф успешно сдал кандидатский экзамен 21 июня 1872 г. по математике и физике. Но, как он впоследствии вспоминал, интерес к химии проявился вновь, и он отправился на несколько месяцев в Бонн к А. Кекуле — немецкому химику, много и плодотворно работавшему в области классической теории химического строения органических соединений. Лаборатория А. Кекуле произвела огромное впечатление на Я. Вант-Гоффа. Это храм, вызывающий чувство преклонения перед тем, что велико, так он описывал свои первые впечатления отцу: «Хотя Бонн дает к ним много поводов, но от большинства приглашений проводить вечера в студенческих кружках я отказываюсь, потому что я вечером довольно утомлен от 9-часового стояния в лаборатории. Кроме того, я хочу и должен много заниматься, так как хочу найти нечто новое»[3]. В результате более чем полугода работы Я. Вант-Гофф значительно усовершенствовал методы своих исследований и синтезировал некоторые соединения (например, пропионовую кислоту).

А. Кекуле дал высокую оценку научной деятельности молодого ученого: «Он выделялся прекрасными познаниями в различных отраслях химии и, будучи уже искусным в постановке опытов, за-

---

[1] Цит. по кн.: М. А. Блох. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, стр. 13.
[2] Там же, стр. 14—15.
[3] Там же, стр. 17—18.

нимался частью изготовлением химических препаратов, частью самостоятельными исследованиями, обещающими дать крайне интересные результаты»[1]. В июне 1873 г. Я. Вант-Гофф приехал в Утрехт, чтобы подготовиться к сдаче докторского экзамена по философии. В начале 1874 г. он очутился в лаборатории знаменитого французского химика-органика Ш. Вюрца. Во время пребывания в Париже у Я. Вант-Гоффа, как отмечал Ш. Вюрц, проявились выдающиеся способности к занятиям по практической химии. Тогда он выдвинул идею о пространственном строении соединений, которая явилась основой стереохимии. Какими знаниями надо обладать, чтобы в 22 года опубликовать статью о расположении атомов в пространстве. Она позволила рассмотреть с единой точки зрения многие неясные в то время случаи изомерии.

В 1875 г. работа Я. Вант-Гоффа появилась на французском языке. Но только после ее перевода в 1877 г. на немецкий язык под названием «Положение атомов в пространстве» с предисловием известного химика И. Вислиценуса ученые обратили внимание на идеи своего голландского коллеги.

Однако новизна и смелость взглядов тогда еще малоизвестного молодого химика не всеми учеными была принята. Немецкий химик Г. Кольбе в резком и нетерпимом тоне дал отповедь «молокососу», осмелившемуся выступить с критикой общепринятых теоретических положений. По мнению Г. Кольбе, на эту работу Я. Вант-Гоффа не следовало бы обращать внимания, если бы один выдающийся химик не оказал этой затее своего покровительства, восхваляя ее как научную работу. «Некоему Вант-Гоффу, занимающему должность в Утрехтском ветеринарном училище, очевидно, не по вкусу точные химические исследования. Он счел более приятным сесть на Пегаса (вероятно, взятого напрокат из ветеринарного училища) и поведал миру то, что он узрел с химического Парнаса при своем смелом полете — о расположении атомов в пространстве». Как видно, этот отзыв в большей мере, пожалуй, характеризует человеческие качества Г. Кольбе, чем работу Я. Вант-Гоффа. Идеи Вант-Гоффа были подтверждены учеными. Так, лауреат Нобелевской премии немецкий химик Эмиль Фишер писал впоследствии: «Я живо вспоминаю, как мой учитель Адольф Байер в 1885 г., когда Вант-Гофф прислал ему свою первую французскую брошюру с несколькими моделями, явился в лабораторию и заявил нам: «Опять в нашу науку вводится действительно хорошая, новая мысль, которая принесет богатые плоды»[2]. Поддержка ученых-химиков позволила Я. Вант-Гоффу стать преподавателем в Амстердамском университете. По рекомендации Я. Гуннинга и Ш. Вюрца Я. Вант-Гофф стал в 1877 г. лектором (он читал курс теоретической химии и основ физической химии), а через год профессором химии, ми-

---

[1] Цит. по кн.: М. А. Блох. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, стр. 26.
[2] Там же, стр. 32—33.

нералогии и геологии. Интересно, что уже в это время четко определились у Я. Вант-Гоффа принципы научной работы, которые впоследствии привели его ко многим открытиям. Так, вступительная лекция Я. Вант-Гоффа в Амстердамском университете называлась «О пользе теории в науке»; став профессором, он в первой лекции рассмотрел роль фантазии в науке.

Во время пребывания в Амстердамском университете Я. Вант-Гофф написал, пожалуй, наиболее значительные свои работы, к которым в первую очередь следует отнести основную для формирования химической кинетики монографию «Очерки по химической динамике» (1884). В этой книге впервые четко сформулированы законы формальной кинетики: введено представление о молекулярности реакций и приведена их классификация, заложена возможность для выявления механизма влияния температуры на ход химических превращений. По существу развитие химической кинетики в конце XIX — начале XX в. состояло в совершенствовании основных положений, высказанных Я. Вант-Гоффом. Действительно, эту книгу правильнее было бы назвать, по предложению ученика и биографа Я. Вант-Гоффа крупного голландского химика Э. Когена, не «Очерки по химической динамике», а «Химическая революция». Современники Я. Г. Вант-Гоффа сразу же оценили значение такой работы, в которой изложено учение о химическом сродстве, о скоростях химических превращений и химических равновесиях.

После этой работы Я. Вант-Гофф приступил к изучению природы растворов. Здесь он теоретически и экспериментально доказал важное положение: законы для газов применимы и в случае очень разбавленных растворов. Эти идеи Я. Вант-Гоффа были развиты многими учеными, что привело к созданию важных химических теорий. Так впоследствии известный шведский химик Сванте Аррениус разработал положения теории электролитической диссоциации.

В конце 1884 г. Я. Вант-Гофф стал признанным авторитетом в области физической химии и некоторых вопросов физики. В 1887 г. он вместе с немецким ученым В. Оствальдом издавал важный для становления физической химии международный «Журнал физической химии».

В 1889 г. известное Немецкое химическое общество в Берлине оказало большую честь 37-летнему ученому, избрав его своим почетным членом. Амстердамский городской совет, чтобы удержать в университете знаменитого ученого, выделил довольно значительные средства для постройки и оборудования нового научно-исследовательского института. В 1894 г. немецкий физик Макс Планк прибыл в Амстердам просить Я. Вант-Гоффа занять кафедру физики в Берлинском университете. И наконец, в 1895 г. ученый был избран членом Прусской Академии наук. Для него специально был построен физико-химический институт в Шарлоттенбурге. Здесь с 1896 г. проводились исследования по геологии, минералогии, кристаллографии, физической химии и др. Под руководством Я. Вант-Гоффа были изучены сложные минеральные сис-

темы стассфуртских месторождений в Германии. Это послужило основой для создания промышленности минеральных солей.

В эти годы Я. Вант-Гофф также читал курс физической химии, в котором он развил высказанные ранее теоретические положения в области кинетики, термодинамики, рассмотрел природу связи между физическими, а также химическими свойствами веществ и их строением.

Эти лекции, изданные с 1898 по 1900 г. соответственно тремя выпусками (тетрадями) под общим названием «Лекции по теоретической и физической химии», были почти сразу же переведены на английский, французский и русский языки. Они явились ценным пособием для студентов, желавших ознакомиться с новыми идеями в физической химии.

Научный авторитет Я. Вант-Гоффа был велик: он неоднократно участвовал в международных конгрессах химиков; в ноябре 1893 г. ученый получил золотую медаль Королевского химического общества (медаль Дэви) за свою работу по стереохимии (1874), на которую так нападал Г. Кольбе. Через год президент Франции в знак признания международного характера научных заслуг Я. Вант-Гоффа наградил его орденом Почетного Легиона, а в декабре 1901 г. Шведская Академия наук присудила Я. Вант-Гоффу Нобелевскую премию «За открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах».

Безвестный ранее преподаватель Утрехтского ветеринарного института за четверть века превратился в ученого физико-химика, удостоенного Нобелевской премии. Популярность Я. Вант-Гоффа была так велика, что в день празднования 25-летнего юбилея защиты докторской диссертации в 1899 г. он неожиданно получил телеграмму: «Известному во всем мире голландцу, основателю стереохимии в сегодняшний день свое теплое приветствие приносят чиновники Амстердамского телеграфа»[1]. Награды, почести, конгрессы, поездки не являлись для ученого главным. Как всегда, основной интерес для него представляла работа.

Еще не кончив исследование образования соляных минеральных систем, он записывает с своем дневнике: «29 ноября 1905 г., синтетическое действие энзимов следует, вероятно, искать в растениях»[2]. Заканчивая исследование соляных систем, он писал: «Мне самому это дало возможность расстаться с проблемой соли и направить мои силы по совершенно другому направлению. Для этой цели правительство предоставило мне в Даалеме (пригород Берлина. — *Авт.*) кусок земли, где будет построена моя новая и, вероятно, последняя лаборатория»[3].

---

[1] Цит. по кн.: М. А. Блох. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, стр. 43.

[2] Там же, стр. 44.

[3] Цит. по кн. М. А. Блох. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. II ч., 1923, стр. 55—56.

По этой теме Я. Вант-Гофф успел представить в Берлинскую Академию наук лишь две заметки о синтетическом действии энзимов. Даже по этим первым попыткам подхода к проблеме можно видеть, как широко и смело ученый хотел рассмотреть механизм образования органических веществ в растениях под влиянием солнечной энергии. Но его здоровье в конце 1910 г. значительно ухудшилось, 29 февраля 1911 г. он умер.

То, что сделал Я. Вант-Гофф для физической химии, навсегда останется в «золотом фонде» классических работ мировой науки.

Н. М. Эмануэль

АКАДЕМИК Н. Н. СЕМЕНОВ — ЛАУРЕАТ НОБЕЛЕВСКОЙ ПРЕМИИ

Представление о том, что химическая реакция протекает во времени, возникло, несомненно, еще у первых химиков, сознательно наблюдавших химические явления. Сосредоточив свое внимание на конечном этапе реакции, они рассматривали время как фактор, необходимый для превращения исходного вещества в конечный продукт. Меняя условия проведения процессов (применяя, например, умеренное или интенсивное нагревание сосуда, в котором заключено превращаемое вещество), можно было заметить, что в зависимости от этих условий реакция протекает быстрее или медленнее, скорость ее является большей или меньшей.

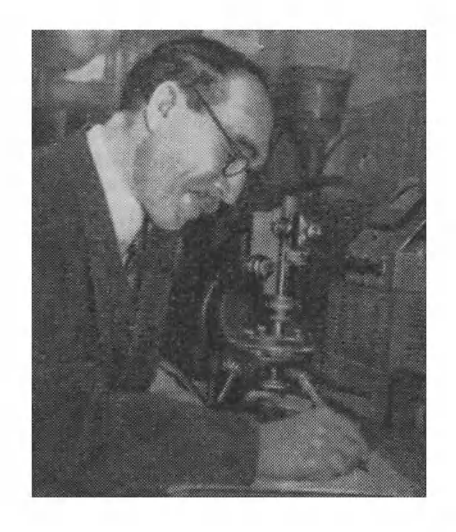
Однако путь от этих качественных представлений до научной формулировки понятия скорости химической реакции оказался весьма долгим. Только в начале второй половины прошлого столетия было дано строго количественное определение скорости реакции, как изменения количества превращающегося вещества в единицу времени в единице объема зоны, в которой протекает химическая реакция. От этой даты можно исчислять «возраст» химической кинетики — учения о химическом процессе, его скорости, закономерностях развития во времени и механизме химического превращения. С большим удовлетворением можно констатировать, что русские и советские химики вносят в развитие кинетики большой вклад на протяжении почти трех четвертей времени ее официального существования как науки.

Решающую роль в развитии химической кинетики приобрело рассмотрение химических превращений на основе химической физики — физики химических процессов.

Выяснение природы химических сил, связывающих атомы и молекулы, изучение детального механизма химических процессов и установление внутренних закономерностей многочисленных явлений, сопровождающих течение химических реакций, — эти вопросы, столь важные для развития химической кинетики, являют-

ся одновременно главными задачами химической физики.

Если в самых простых случаях оказалось, что скорость процесса определяется только концентрациями исходных веществ, то в других случаях на ход химического превращения влияло присутствие конечных продуктов реакции. Иногда продукты реакции тормозили процесс, иногда существенно его ускоряли. Совсем не безразлично, в каких сосудах проводится химическая реакция — в стеклянном, металлическом или в сосуде, внутренняя поверхность которого покрыта каким-либо специальным материалом.



Н. Н. Семенов (1896).

Многие реакции оказались необычайно чувствительными к небольшим добавкам некоторых химических соединений. Несколько сотых долей процента таких веществ могли либо полностью прекратить реакцию, либо сильнейшим образом ее стимулировать.

В Советском Союзе химическая кинетика развивалась особенно интенсивно и по многим направлениям завоевала признанный мировой авторитет. В СССР возникло много специализированных научных центров, сделавших предметом своих исследований химическую кинетику. Среди них пионер такого рода исследований — Институт химической физики Академии наук СССР, возглавляемый Николаем Николаевичем Семеновым.

Советская наука внесла особенно значительный вклад в развитие учения о цепных реакциях, главным образом в результате работ академика Н. Н. Семенова, его научной школы и многочисленных учеников и последователей как в СССР, так и во всем мире.

Впервые представление о химических цепях возникло в 1913 г. в результате фотохимических опытов М. Боденштейна. При освещении смеси водорода с хлором на каждый поглощенный хлором квант света образуется до 10^6 молекул хлористого водорода. М. Боденштейн объяснил это явление, введя в науку представление о цепном механизме реакции.

В. Нернст (1918) установил действительный химический механизм этой реакции. Он выдвинул концепцию о том, что в основе развития цепей в реакции хлора с водородом лежит взаимодействие атомов хлора, образующихся под действием света ($Cl_2+h\nu \rightarrow Cl+Cl$), с молекулами водорода ($Cl+H_2 \rightarrow HCl+H$) и взаимодействие возникающих при этом атомов водорода с молекулами хлора ($H+Cl_2 \rightarrow$ $\rightarrow HCl+Cl$). Эти атомы хлора замыкают цепь и начинают новый

цикл. Процесс состоит как бы из повторяющейся последовательности отдельных превращений-цепей и поэтому получил название цепная реакция.

Это представление явилось основой дальнейшего развития теории цепных процессов как сложных химических реакций, отличительной особенностью которых является возникновение в ходе реакции валентно ненасыщенных активных промежуточных веществ — свободных атомов и радикалов, способных передавать свободную валентность другим частицам, в результате чего каждый возникающий свободный радикал вызывает цепь превращений, вовлекая в реакцию большое число молекул исходного вещества.

Однако, несмотря на отдельные успешные попытки применения концепции В. Нернста, последняя продолжала, по словам Н. Н. Семенова, оставаться «как бы отдельным исключением среди всех реакций химии, которые по-прежнему продолжали трактоваться с точки зрения старых представлений». Неполнота этих представлений становилась все более ощутимой, что подтверждали и накопившиеся к 20-м годам наблюдения и факты, относящиеся к явлениям, которые не находили объяснения на основе старых представлений.

В 1925 г. в Ленинградском физико-химическом институте Ю. Б. Харитон и З. Ф. Вальта обнаружили интересные явления. Изучая освещение паров фосфора в присутствии кислорода при низких давлениях, они заметили, что свечение при впуске кислорода в откачиваемый сосуд наступает не сразу, а по достижении определенного критического давления кислорода. Опыты показали, что при давлениях кислорода ниже критического реакция практически протекает с неизмеримо малой скоростью, а при переходе давления через критическое значение — начинает бурно развиваться. Такое бурное развитие процесса приводит к образованию в зоне реакции значительного числа возбужденных молекул — продуктов реакции (несущих теплоту реакции, еще не успевшую рассеяться при соударениях с другими молекулами), которые, переходя в нормальное состояние, испускают свет. Эти и ряд других явлений выходили за рамки существовавших представлений о механизмах химических превращений.

Н. Н. Семенов объяснил эти явления, предположив, что реакция кислорода с парами фосфора является цепной, причем цепи могут обрываться в результате гибели на стенках реакционного сосуда атомов и радикалов, ведущих цепь реакции. Тогда при малых давлениях реакция должна развиваться медленно, так как доступ активных частиц к стенкам сосуда тем легче, чем меньше давление.

Н. Н. Семенову и А. И. Шальникову удалось показать, что в сосуде большого диаметра «критическое давление» имеет меньшую величину и воспламенение наступает легче. Наряду с «критическим давлением» существует также некоторый «критический размер» реакционного сосуда. Не менее неожиданными оказались результаты опытов с добавлением инертных газов.

Исследования реакции окисления паров фосфора позволили ученому открыть новые явления, не укладывающиеся в рамки существующих представлений о механизмах химических превращений. Речь идет о поразительно резких переходах от почти полной инертности к бурному взаимодействию веществ, сопровождающемуся возникновением пламени. Результаты этих экспериментов были опубликованы Н. Н. Семеновым в 1926 г. в статье «О некоторых химических реакциях».

Для объяснения явлений, наблюдавшихся при окислении паров фосфора, Н. Н. Семенов выдвинул ставшую вскоре чрезвычайно популярной идею о разветвленных цепных реакциях. Им была развита теория обрыва цепей на стенках сосуда. Одновременно с С. Н. Хиншельвудом им была развита теория обрыва цепей в объеме реакционного сосуда. Рассматривая роль стенки сосуда в протекании реакции, Н. Н. Семенов не сводил ее лишь к обрыву цепей. Он считал, что на твердых поверхностях могут происходить реакции зарождения и разветвления цепей. Это нашло подтверждение в многочисленных опытах.

Впервые четкое изложение взглядов на возможность цепного воспламенения дал в 1928 г. Н. Н. Семенов в работе «К теории процессов горения». Была развита общая теория цепных химических реакций. Самосуществование цепных реакций возможно вследствие возникновения в ходе процесса свободных атомов и радикалов, являющихся активными центрами реакции. Высокая реакционная способность свободных атомов и радикалов (малая энергия активации) и неуничтожаемость свободной валентности при их взаимодействии с молекулами делает возможным существование цепи химических превращений.

Для объяснения бурного развития реакции было введено представление о новом цепном механизме, согласно которому в ходе цепной реакции может происходить прогрессивное умножение числа свободных радикалов, а следовательно, и прогрессивный рост скорости химической реакции вплоть до воспламенения. Такую реакцию Семенов назвал цепной разветвленной реакцией.

Н. Н. Семенов и его сотрудники открыли в 1928—1930 гг. предельные явления при окислении паров серы, водорода, окиси углерода, сероуглерода. Тем самым было умножено число примеров цепного воспламенения и показана распространенность цепных разветвленных реакций.

Н. Н. Семеновым были развиты общие теории цепных химических реакций, значение которых весьма велико. Цепная теория неразветвленных и особенно разветвленных цепных процессов позволяет объяснить многочисленные особенности протекания химических реакций. На основании этой теории неоднократно предсказывались новые, еще не открытые явления, которые вслед за тем обнаружились на опыте. Основы теории цепных реакций изложены Н. Н. Семеновым в его монографии «Цепные реакции» (1934). В 1935 г. монография была издана в Англии. С тех пор этот фун-

даментальный труд стал настольной книгой всех ученых, работающих в области химической физики.

Ныне уже невозможно себе представить ни одной кинетической работы, в какой бы стране ее ни выполнили, без детального анализа механизма изучаемого процесса. Постановка Н. Н. Семеновым еще в 1934 г. самой проблемы изучения активных центров и промежуточных продуктов сложных реакций была исключительно смелой.

Позже Н. Н. Семенов высказал точку зрения (1951), что процессы, протекающие на твердых поверхностях (твердых катализаторах), могут также развиваться по цепному механизму. При этом роль активных центров цепной реакции должны играть свободные валентности на поверхности катализатора. В 1955 г. Н. Н. Семенов с сотрудниками развил качественную теорию цепных реакций на каталитических поверхностях для случая кристалла с ионными связями.

С большой настойчивостью Н. Н. Семенов ставил в институте работы по выявлению роли твердых поверхностей в ходе химических процессов. Цикл теоретических и экспериментальных работ, выполненных сотрудниками института, по изучению каталитических процессов является фундаментальным вкладом в науку. Химическая кинетика уверенно вступила на путь познания детального механизма цепных процессов и создания на этой основе новых эффективных приемов управления ими.

Исследования советских ученых в области химической кинетики и катализа занимают ведущее положение в мировой науке. Современная теория цепных реакций была разработана и экспериментально обоснована в работах Н. Н. Семенова (с 1926 г.) и его школой. В 1956 г. за эти исследования Н. Н. Семенову была присуждена Нобелевская премия.

Исследования в области цепных реакций, горения и взрывов во всей мировой науке прочно связываются с именами Н. Н. Семенова и его сотрудников. Одно из главных направлений их деятельности — изучение процессов теплового взрыва, распространения пламени, быстрого горения и детонации. В результате этих работ были созданы современная теория горения газов и конденсированных взрывчатых веществ, теория одного из важнейших явлений в области процессов горения — явления детонации и дан способ расчета ее скорости.

Основу процесса горения составляет химическая реакция. Когда в результате реакции выделяется теплота (экзотермическая реакция), она частично рассеивается из аппаратуры во внешнюю среду, а частично тратится на нагрев реагирующих веществ. Повышение температуры приводит к сильному увеличению скорости реакции, вследствие чего в системе выделяется еще большее количество тепла и т. д. Прогрессивный рост температуры, скорости реакции и выделения энергии воспринимается нами как взрывчатое протекание процесса. Это механизм так называемого теплового

взрыва. Теорию теплового взрыва (самовоспламенения) предложил Н. Н. Семенов, им же сформулированы условия такого взрыва.

В некоторых явлениях и характеристиках процессов горения химическая кинетика играет важную роль. Так, если известны кинетический закон химической реакции, энергия активации, тепловые свойства горючей смеси и условия теплопередачи, можно вычислить температуру, при которой горючая смесь взорвется при данном давлении. Это соотношение выражается известной формулой Семенова, связывающей давление и температуру взрыва. На примерах взрыва закиси хлора, смеси водорода с хлором, а затем и многих других различных объектах подтвердилась правильность формулы, а тем самым и справедливость теории теплового взрыва.

Характерной чертой в научном творчестве Н. Н. Семенова всегда было стремление увязать научные исследования с запросами практики. Трудно переоценить его вклад в постановку и развитие работ по изучению кинетики и механизма тех реакций, в результате которых получаются продукты, важные для народного хозяйства.

Н. Н. Семенов настойчиво пропагандировал необходимость установления количественной связи между строением реагирующих веществ и их реакционной способностью с позиции химической кинетики. Под этим углом зрения написана его монография «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности» (1954), в которой установлена прямая связь между строением реагирующих частиц и их реакционной способностью. Ученый обобщил большой материал по химическим механизмам цепных реакций с точки зрения химии свободных радикалов. При рассмотрении многочисленных типов радикальных реакций на первое место он выдвинул идею о различной реакционной способности радикалов, зависящей от их строения. Монография дала новый толчок развитию химической кинетики.

Современная техника создает новые варианты сильных воздействий на химические системы—излучение квантовых генераторов, сильные электромагнитные поля, токи высокой и сверхвысокой частоты, ударные волны. Во всех случаях новые воздействия приводят к новым, своеобразным химическим эффектам.

Кинетика не осталась безучастной к такому важному шагу, как переход от лабораторного эксперимента к промышленному, от маленького сосуда в лаборатории к крупному реактору в промышленности. Как осуществить этот переход? Не появятся ли при этом принципиально новые качества в ходе химического процесса? В большом реакторе возникает проблема передачи тепла, транспорта реагирующих веществ, естественного и искусственного перемешивания. Возникают серьезные инженерно-технические проблемы. Эти проблемы решает интенсивно развивающаяся область макроскопической кинетики.

Решению сложных задач теоретической химии и химической промышленности все возрастающую помощь оказывают быстродействующие электронно-счетные машины.

В последнее время взгляды химиков обращаются все больше и больше к области химических проблем в биологической науке. Отнюдь не упрощая всю удивительную картину биологических процессов, химики стремятся раскрыть их физико-химическую сущность, исходя из своего опыта и своих методов решения научных проблем.

Кинетика находит перспективное применение в описании динамики различных процессов биологии, особенно патологических. Поэтому не удивительны попытки применить методы кинетического анализа для описания развития злокачественных опухолевых процессов как в эксперименте, так и в клинике. В последнее время кинетические критерии стали применять для оценки эффективности терапии различных заболеваний человека, в том числе раковых опухолей.

Химическая кинетика, которая сравнительно недавно была наукой, доступной лишь ограниченному кругу специалистов, приобрела ныне очень широкую известность.

Педагогическая деятельность Николая Николаевича Семенова началась с 1920 г. На физико-механическом факультете Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина он прошел путь от ассистента до профессора. Много высококвалифицированных специалистов было подготовлено с его участием.

В 1944 г. на химическом факультете Московского университета Н. Н. Семеновым была создана кафедра химической кинетики. Бессменно возглавляя эту кафедру с момента ее организации, он обеспечил подготовку для страны многих высококвалифицированных исследователей.

Н. Н. Семенов являлся инициатором и активным участником огромного числа научных конференций по самым разнообразным направлениям химической физики. Исключительно важную роль в развитии химической кинетики в нашей стране сыграло организованное по его инициативе в 1955 г. Всесоюзное совещание по химической кинетике и реакционной способности. В качестве доклада на это совещание Н. Н. Семенов представил свою, ныне переведенную на многие языки, монографию «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности». Немало сделано Н. Н. Семеновым для того, чтобы международные научные симпозиумы, конгрессы и конференции приобрели характер естественной формы общения ученых.

Многие научно-исследовательские институты в стране были организованы при самом активном участии Н. Н. Семенова. Хорошие результаты начинает приносить созданный по его инициативе под Москвой филиал Института химической физики. Укомплектованный почти целиком молодыми учеными, он как бы повторяет сейчас молодость Института химической физики, однако на неизмеримо более высоком уровне технической оснащенности.

Многогранная научная и научно-организационная деятельность Н. Н. Семенова закономерно привела его к избранию вице-прези-

дентом Академии наук СССР. Заслуги Н. Н. Семенова неоднократно отмечались Советским правительством. В 1941 г. его основополагающие работы были отмечены Государственной премией. Он награжден пятью орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени, медалями Союза ССР.

В октябре 1956 г. Шведская Академия наук присудила Николаю Николаевичу Семенову Нобелевскую премию за выдающиеся исследования в области изучения механизма химических реакций. Этот факт явился неоспоримым признанием крупного вклада советской физической химии в мировую науку. Н. Н. Семенов является иностранным членом Национальной Академии наук США (1963) и Лондонского Королевского общества (1958), почетным членом многих научных обществ.

И. К. Малина

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СССР

«Великая Октябрьская социалистическая революция явилась началом новой эпохи в истории человечества. Если первые десять дней этой революции, по выражению Джона Рида, потрясли мир, то последующие 50 лет в корне преобразовали его»[1].

Россия, занимая по территории первое место в мире, а по численности населения — третье, имея богатейшие сырьевые ресурсы, стояла по объему промышленной продукции на пятом месте в мире и на четвертом в Европе. В 1917 г. выработка ею промышленной продукции составляла менее 3% общемирового производства. Производство же химических продуктов было еще ниже. В годы гражданской войны и интервенции промышленность России подверглась сильному разрушению. Особенно пострадали химическая промышленность, металлургия и др.

После окончания гражданской войны советский народ под руководством Коммунистической партии приступил к восстановлению народного хозяйства и строительству социализма. Особое внимание было уделено восстановлению и развитию химической промышленности и металлургии. Еще в апреле 1918 г. в своей работе «Очередные задачи Советской власти» Владимир Ильич Ленин подчеркивал: «Подъем производительности труда требует прежде всего обеспечения материальной основы крупной индустрии: развитие производства топлива, железа, машиностроения, химической промышленности»[2].

---

[1] Н. М. Жаворонков Развитие советской химической науки. М., «Знание», 1967.
[2] В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 36, стр. 188.

Большую роль сыграл план ГОЭЛРО, составленный в 1920 г. В результате осуществления ленинского плана индустриализации Советский Союз из отсталой в промышленном отношении страны выдвинулся на второе место в мире (после США) по промышленности.

Химическая промышленность СССР развивалась ускоренными темпами, опережающими развитие многих других отраслей промышленности. Были построены сотни крупных заводов, возникли тысячи различных химических производств. Особое внимание было уделено развитию основной химической промышленности — производству серной кислоты, синтетического аммиака, кальцинированной и каустической соды, минеральных удобрений, хлора и его органических производных и др.

Если химическая промышленность в дореволюционной России была на очень низком уровне, то химия как наука еще тогда получила значительное развитие. Общеизвестны имена таких крупнейших ученых, как М. В. Ломоносова, Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова, Н. Н. Зинина, Н. Н. Бекетова, В. В. Марковникова, Н. А. Меншуткина, И. И. Андреева и др. Однако высокому уровню химической науки в дореволюционной России совершенно не соответствовал ее узкий фронт и малый практический выход вследствие низкого уровня промышленного развития страны.

С первых дней существования Советского государства Коммунистическая партия и правительство придавали огромное значение развитию науки в нашей стране, ее роли и участию в социалистическом строительстве. Был создан целый ряд научно-исследовательских институтов, руководителями которых стали известные химики: А. Н. Бах, Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев и др.

Большое развитие в годы Советской власти получила неорганическая химия, которая является базой основной химической промышленности, черной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов, основой массового производства минеральных кислот, щелочей, солей, удобрений, металлов и сплавов.

Огромный вклад в развитие советской металлургии внесли М. А. Павлов, И. П. Бардин, Н. Т. Гудцов, А. А. Байков и др. В деле создания и развития промышленности минеральных удобрений решающую роль сыграли работы крупнейшего агрохимика Д. Н. Прянишникова, а также Э. В. Брицке, С. И. Вольфковича и др.

Для химии в течение последнего столетия был характерен широкий размах работ по синтезу органических соединений. Поиски новых соединений в неорганической химии и изучение их свойств происходит менее интенсивно. Между тем неорганический синтез может привести к получению колоссального количества соединений. Число известных ныне химических соединений составляет около двух миллионов, из них приблизительно 300 тыс. — неорганических (включая около 200 тыс. комплексных). За последние 10—15 лет во всем мире было синтезировано свыше 500 тыс. новых соединений, из них примерно шестая часть — неорганических.

Неорганическая химия переживает в настоящее время период бурного развития. Это связано с причинами как теоретического, так и практического характера: создание стройной теории химической связи, синтез новых неорганических материалов с ценными свойствами.

Какие же направления неорганической химии получили развитие в период Советской власти? Прежде всего следует назвать физико-химический анализ и связанные с ним работы Николая Семеновича Курнакова. Физико-химический анализ позволяет изучать соотношения между составом и каким-либо свойством и изображать эту зависимость графически. Работы Н. С. Курнакова и его учеников сыграли очень важную роль в разработке металлургических процессов, в получении многих ценных сплавов, в освоении минеральных, в особенности солевых, богатств нашей страны.

В наше время физико-химический анализ является мощным средством для создания новых материалов с заранее заданными свойствами сплавов, полупроводников, стекол, керамики и т. д.

В создании научных основ производства стекла, цемента и других строительных материалов велика роль исследований И. В. Гребенщикова, П. П. Будникова, И. И. Китайгородского, П. А. Ребиндера и др.

Большое развитие получила в Советском Союзе химия комплексных соединений. Важную роль здесь сыграли работы Л. А. Чугаева, Н. С. Курнакова, И. И. Черняева. Особенно большие успехи были достигнуты в синтезе комплексных соединений элементов платиновой группы, золота. Результаты этих исследований были положены в основу создания и развития промышленности драгоценных металлов.

Исследования в области комплексных соединений дали очень многое для познания сущности химической связи, т. е. имеют и большое теоретическое значение. Это работы О. Е. Звягинцева, Я. К. Сыркина, М. А. Порай-Кошица, И. В. Тананаева и других ученых по комплексообразованию.

Одним из важнейших разделов неорганической химии является радиохимия. Фундаментальные исследования В. Г. Хлопина и его учеников по изучению физико-химических закономерностей поведения радиоактивных веществ принесли советской науке мировую славу. Следует также отметить важную организационную и научную роль И. Я. Башилова, который вместе с В. Г. Хлопиным наладил промышленное производство и получил в декабре 1921 г. первый отечественный препарат радия. Достижения советской радиохимии имели впоследствии колоссальное значение для решения атомной проблемы в СССР. Крупнейшим достижением явилось получение и изучение некоторых свойств новых радиоактивных элементов конца Периодической системы, включая синтез Г. Н. Флеровым и его сотрудниками элемента № 104 — курчатовия.

Одним из важных событий в неорганической химии последних десятилетий явился синтез надперекисей, а затем соединений но-

вого класса — озонидов щелочных металлов (NaO_3, KO_3, RbO_3, CsO_3). Здесь большую роль сыграли работы советских ученых.

Большой интерес в последнее время представляют такие элементы, как кислород, фтор, хлор. Успешно развивается химия фтора, получены новые соединения — галогенфториды. Наиболее важным достижением в этой области следует считать синтез пентафторида хлора ClF_5 и соединений фтора с кислородом.

Выполнены также работы по получению высших кислородных соединений хлора — хлорному ангидриду, хлорной кислоте и перхлоратам. Исследована хлорная кислота как новый неорганический растворитель: в ее среде проведены синтезы, которые не проходят в других растворителях.

Можно перечислить еще целый ряд областей неорганической химии, в которых ведутся успешные и плодотворные исследования.

Большое значение для направления дальнейших научных работ в области химической науки и, в частности, неорганической химии имеют постановления XXIV съезда КПСС, на котором был принят народнохозяйственный план девятой пятилетки. Основное внимание, помимо развития основной химической промышленности, которая была и остается важной областью народного хозяйства, в новом плане уделено производству товаров бытовой химии, очистке сточных вод, решению проблемы уменьшения и ликвидации загрязнений атмосферы и др. Все эти поставленные задачи сложны и требуют больших и глубоких теоретических и практических исследований многих ученых и производственников.

Решение проблемы охраны водоемов является довольно сложной задачей для химической промышленности, однако она решается. Следует упомянуть о способе получения кальцинированной соды (с попутным получением хлорида аммония). При этом на определенном этапе из цикла выводится отфильтрованная жидкость (содержащая хлорид аммония и поваренную соль), которая перерабатывается на нужные в хозяйстве продукты. Такой метод полностью устраняет возникновение загрязненных стоков и оказывается даже более экономичным. Поэтому очень важно осваивать комплексные производства, т. е. по возможности использовать побочные продукты, которые загрязняют атмосферу или водоемы.

Одной из главных задач химической промышленности является не только увеличение производства товаров бытовой химии, но и улучшение качества этих товаров, а также создание новых моющих и стиральных средств, отбеливающих и подсинивающих веществ; производство новых видов строительных материалов, производство конструкций и деталей для домостроительства. Здесь ученые-химики должны стоять на передних рубежах, вести смелее научный поиск, чтобы дать производству новые рекомендации.

ЛИТЕРАТУРА

Авербух А. Я., Сапова А. С. Что получают из газа Л., «Недра», 1965.

Азерников В. З., Огненная праща. М., «Советская Россия», 1970.

Астахов К. В. Современное состояние периодической системы Д. И. Менделеева. М., «Знание», 1969.

Бердоносов С. Инертные газы вчера и сегодня. М., «Просвещение», 1966.

Горюнова Н. А. Семейство алмазоподобных проводников. М., «Знание», 1970.

Гурвич Л. С., Лукьянов В. С. Вода — наш друг. М., «Знание», 1968.

Дуков В. М. Электрон. История открытия и изучения свойств. М., «Просвещение», 1966.

Жаброва Г. М. Катализ. М., «Знание», 1964.

Жаворонков Н. М. Развитие советской химической науки. М., «Знание», 1967.

Кнунянц И. Л., Фокин А. В. Мир фторуглеродов. М., «Знание», 1968.

Колычев Б. С. Атом утоляет жажду. М., Атомиздат, 1970.

Костандов Л. А. Научно-технический прогресс в химической промышленности. М., «Знание», 1971.

Макареня А. А. Периодический закон Д. И. Менделеева и современная химия. М., «Знание», 1971.

Марголис Л. Я. Волшебная палочка. М., «Наука», 1964.

Мухин К. Н. Занимательная ядерная физика. М., Атомиздат, 1969.

Пономарев Л. И. По ту сторону кванта. М., «Молодая гвардия», 1971.

Попова Л. А. Серная кислота. М., «Просвещение», 1964.

Самойлов В. Г. Вода — источник жизни. М., «Знание», 1966.

«Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников». Сборник. Составители А. А. Макареня и Н. А. Филимонова. М., Атомиздат, 1969.

Сыркин Я. К. Периодическая система и проблемы валентности. М., «Знание», 1970.

Трифонов Д. Н. Радиоактивность вчера, сегодня, завтра. М., Атомиздат, 1966.

Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы. М., Атомиздат, 1969.

Фигуровский Н. А. Открытие и утверждение периодического закона Д. И. Менделеева. М., «Знание», 1969.

Фигуровский Н. А. Открытие химических элементов и происхождение их названий. М., «Наука», 1970.

ОГЛАВЛЕНИЕ

VI. Важнейшие классы неорганических соединений

VII. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Строение вещества

VIII. Галогены

IX. Сера и ее соединения

X. Скорость химических реакций

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ч. I.

Пособие для учащихся

Редактор
О. П. Федорович

Художник
Р. А. Варшамов

Художественный редактор
М. Л. Фрам

Технический редактор
Н. Н. Махова

Корректоры
О. С. Захарова, Т. А. Кузнецова

Сдано в набор 15/VI 1973 г. Подписано к печати 7/VI 1974 г. $60\times90^1/_{16}$. Бум. **кн.жур.** № **2.** Печ. л. 23 + вкл. 0,5. Уч.-изд. л. 24,71 + вкл. 0,47. Тираж 100 тыс. экз. А05075

Издательство «Просвещение» Государственного комитета Совета Министров РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Ярославль, ул Свободы, 97. Заказ № 500.

Цена без переплета 72 к., переплет 11 к.

